第一讲：前　　言

教学大纲

第一讲：前言
第二讲：晶体结构上
第三讲：晶体结构下
第四讲：倒格子
第五讲：晶体衍射
第六讲：晶体的宏观对称性
第七讲：晶体的结合上
第八讲：晶体的结合下
第九讲：晶格振动一维单原子链
第十讲：晶格振动一维双原子链三维晶格振动
第十一讲：晶格热容的量子理论
第十二讲：晶格的热膨胀和热传导
第十三讲：例题解析
第十四讲：非晶态固体的热学性质
第十五讲：晶体中的缺陷和扩散上
第十六讲：晶体中的缺陷和扩散下
第十七讲：金属自由电子论
第十八讲：密度泛函理论
第十九讲：布洛赫定理
第二十讲：近自由电子近似
第二十一讲：紧束缚近似
第二十二讲：能带理论习题
第二十三讲：布洛赫电子的准经典运动
第二十四讲：在恒定磁场中布洛赫电子的运动
第二十五讲：晶体的能带
第二十六讲：能带计算
第二十七讲：金属电导理论上
第二十八讲：金属电导理论下
第二十九讲：半导体电子论上
第三十讲：半导体电子论下

参考书

1. 黄　昆 韩汝琦　固体物理学 高等教育出版社，1988 北京
2. 阎守胜 固体物理基础（第二版） 北京大学出版社，2003 北京
3. C. 基泰尔 固体物理导论 科学出版社，1979，北京
4. C. Kittle, Introduction to Solid state Physics, 7th edition, 1996, John Willey & Sons
5. Neii W. Ashcroft, N. David Mermin, Solid State Physics, Holt, Rinehart and Winston, 1976
6. 谢希德 陆　栋 固体能带理论 复旦大学出版社 1998 上海
7. Stefano Baroni et al., “Phonon and related crystal properties from density-functional perturbation theory”, Review of Modern Physics, 73 (2001) 515

第二讲： 晶体结构（上）

晶体、非晶体和准晶体

理想晶体中原子排列是十分规则的，主要体现是原子排列具有周期性，或者称为是长程有序的。**非晶体**则不具有长程有序的性质，但是在非晶体中原子排列也不是杂乱无章、完全无序的，仍然保留有原子排列的短程序。1984 年在实验中发现了一类和晶体、非晶体都不相同的固体，在这类固体中发现了已经证明在晶体中不可能存在的**五重对称轴**，使人们想到介于晶体和非晶体之间的固体，称为**准晶体**。

晶格+基元=晶体结构

所有晶体的结构用晶格来描述，**晶格**是一种数学上的抽象，它是由数学上的几何点在空间有规律地作周期性的无限重复分布构成的。这种晶格的每一个格点上附有一群完全相同的原子，这样一个完全相同的原子群称为**基元**。当原子基元以相同的方式安置在每一个格点上，就构成了**晶体结构**。简单地说晶格加基元就形成晶体结构。

原胞和基矢

所有晶格的共同特点是具有周期性，通常用原胞和基矢来描述晶格的周期性，晶格的**原胞**(Primitive cell) 是指一个晶格最小的周期性单元，对三维晶格来说可以是一个平行六面体，对二维晶格可以是一个平行四边形。

原胞的选取不是唯一的

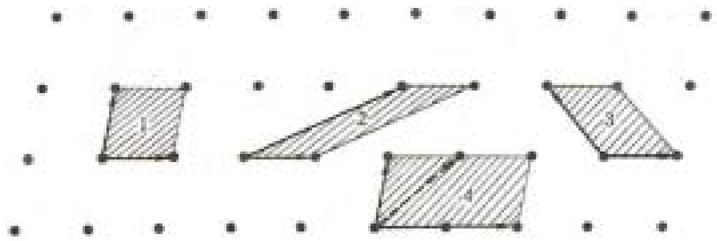


图 1－11 原胞示意图

原胞中只包含一个格点

原胞的选取是不唯一的。原则上讲只要是最小周期性单元都可以。判断最小周期性单元的标准只要考察这个重复单元中是否**只包含一个格点。**

晶格基矢

晶格基矢是指原胞的边矢量，一般用 $\boldsymbol{a}_1, \boldsymbol{a}_2, \boldsymbol{a}_3$ 表示。原胞的体积为：$\Omega = \boldsymbol{a}_1 \cdot \boldsymbol{a}_2 \times \boldsymbol{a}_3$

简单立方晶格的原胞和基矢

简单立方晶格的立方单元就是最小的周期性单元，通常就选取它作为原胞。它的三个基矢为：

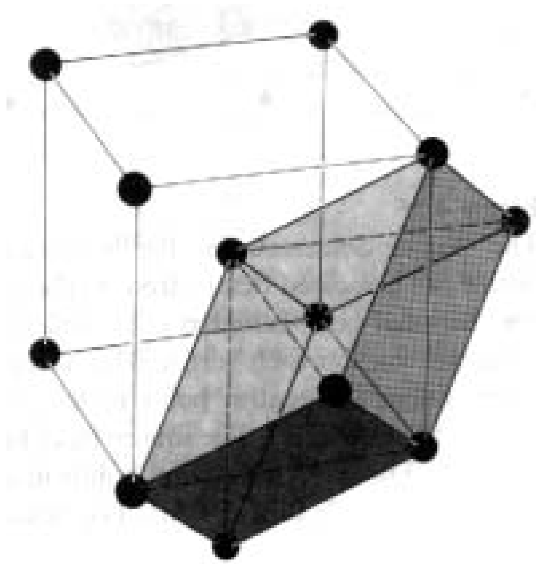
$$\begin{cases} \boldsymbol{a}_1 = a\,\boldsymbol{i} \\ \boldsymbol{a}_2 = a\,\boldsymbol{j} \\ \boldsymbol{a}_3 = a\,\boldsymbol{k} \end{cases}$$

体心立方晶格的原胞和基矢

在体心立方晶格中，通常由一个立方顶点到最近的三个体心得到三个晶格基矢：

$$\begin{cases} \boldsymbol{a}_1 = \dfrac{a}{2}(\,\boldsymbol{i}+\boldsymbol{j}-\boldsymbol{k}) \\ \boldsymbol{a}_2 = \dfrac{a}{2}(\,\boldsymbol{j}+\boldsymbol{k}-\boldsymbol{i}) \\ \boldsymbol{a}_3 = \dfrac{a}{2}(\,\boldsymbol{k}+\boldsymbol{i}-\boldsymbol{j}) \end{cases}$$

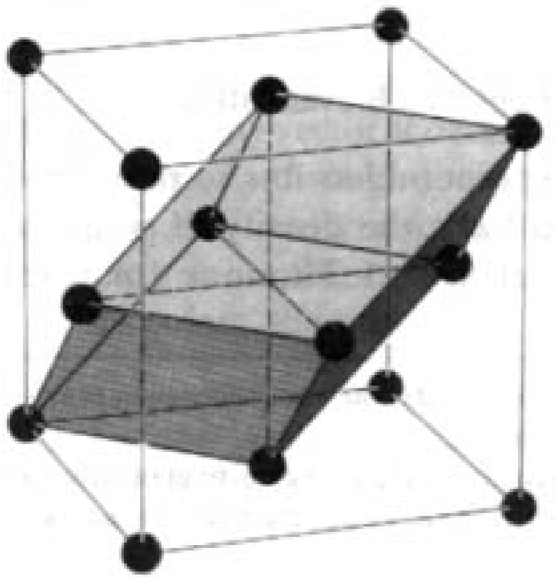
作由晶格原点出发的所有晶格矢量的垂直平分面，这些垂直平分面所封闭的包含晶格原点的最小空间，称为 Wigner-Seitz 原胞。



面心立方晶格的原胞和基矢

在面心立方晶格中，通常由一个立方顶点到三个相邻的面心的矢量作为晶格基矢：

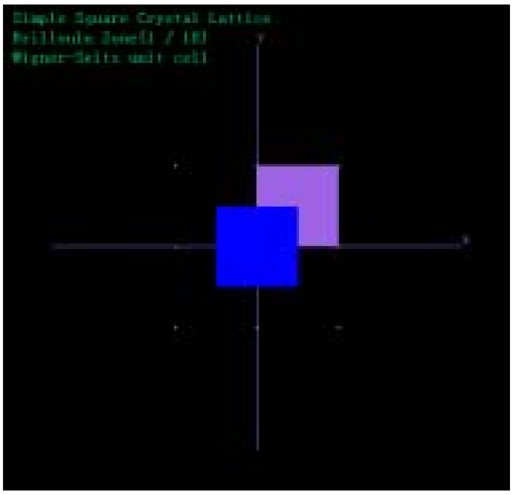
$$\begin{cases} \boldsymbol{a}_1 = \frac{a}{2}(\boldsymbol{i}+\boldsymbol{j}) \\ \boldsymbol{a}_2 = \frac{a}{2}(\boldsymbol{j}+\boldsymbol{k}) \\ \boldsymbol{a}_3 = \frac{a}{2}(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{i}) \end{cases}$$

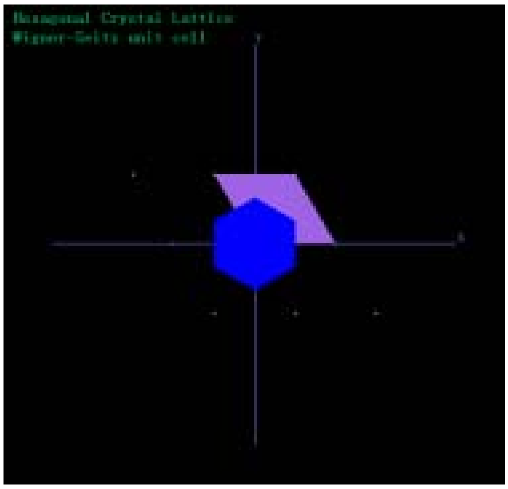


Wigner-Seitz 原胞

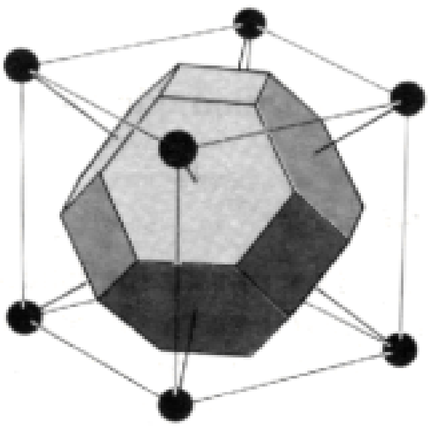
作由晶格原点出发的所有晶格矢量的垂直平分面，这些垂直平分面所封闭的包含晶格原点的最小空间，称为 Wigner-Seitz 原胞。

二维正方格子的 W－S 原胞

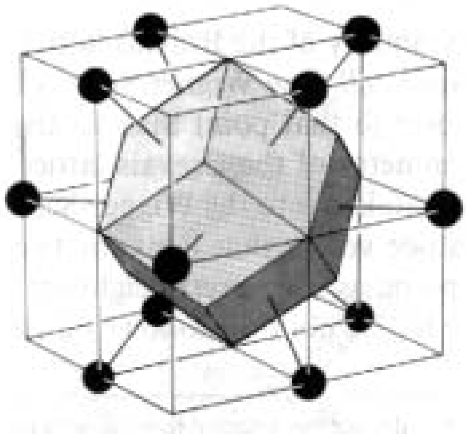




体心立方的 Wigner-Seitz 原胞



面心立方的 Wigner-Seitz 原胞



单胞和轴矢

有些情况下，原胞不能反映晶格的对称性，例如面心立方晶格的原胞，虽然已经选择得尽可能对称，但没有反映整个格子的立方对称性。在这种情况下，晶体学选取的单元是面心立方的一个立方单元。为了反映晶格的对称性，选取了较大的周期性单元，常称晶体学选取的单元为惯用单胞（Conventional unit cell)，简称单胞。单胞的三个棱称为晶轴，沿晶轴的三个矢量通常称为单胞的基矢或轴矢，用 $\boldsymbol{a}, \boldsymbol{b}, \boldsymbol{c}$ 表示。轴矢的长度通常称为晶格常数。

简单和复式晶体结构

简单晶体结构的基元中只有一个原子。复式晶体结构的基元中包含两个或更多的原子。它们可以是相同的原子也可以是不同的原子。

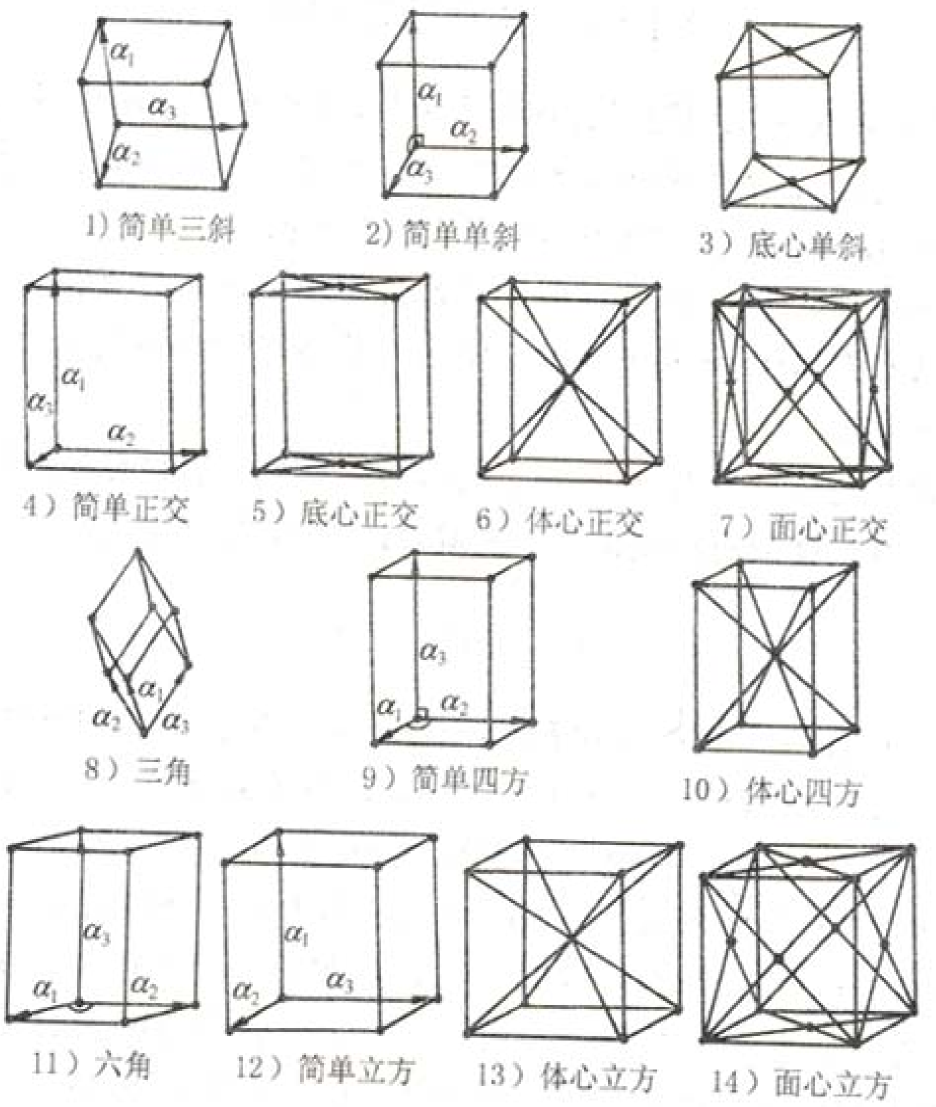
布拉伐格子

可以用$\{l_1\boldsymbol{a}_1+l_2\boldsymbol{a}_2+_1l_3\boldsymbol{a}_3\}$表示一个空间格子，其中 l 为整数，$\boldsymbol{a}_1$，$\boldsymbol{a}_2$，$\boldsymbol{a}_3$ 为原胞基矢。这种空间格子表征了晶格的周期性，称为布拉伐格子，也称为布拉伐点阵。晶体的周期性反映了晶格的平移对称性。对于简单晶体每个原子的位置坐标(l_1, l_2, l_3)，都可以写成：$l_1\boldsymbol{a}_1+l_2\boldsymbol{a}_2+l_3\boldsymbol{a}_3$ 其中 l 为整数，$\boldsymbol{a}_1$，$\boldsymbol{a}_2$，$\boldsymbol{a}_3$ 为原胞基矢。对于复式晶体，每个原子的位置都可以写成：$\boldsymbol{r}_\alpha+l_1\boldsymbol{a}_1+l_2\boldsymbol{a}_2+l_3\boldsymbol{a}_3$, $\alpha=1, 2, \cdots, i$。$\boldsymbol{r}_\alpha$表示原胞内各种不等价原子之间的相对位移。基元中有 i 种不等价的原子。

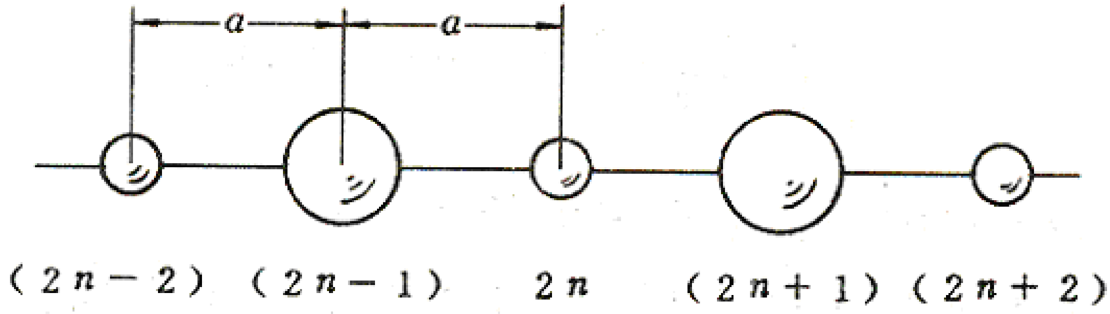
二维点阵有五种布拉伐格子

简单斜形，简单长方，有心长方，简单正方，简单六角。

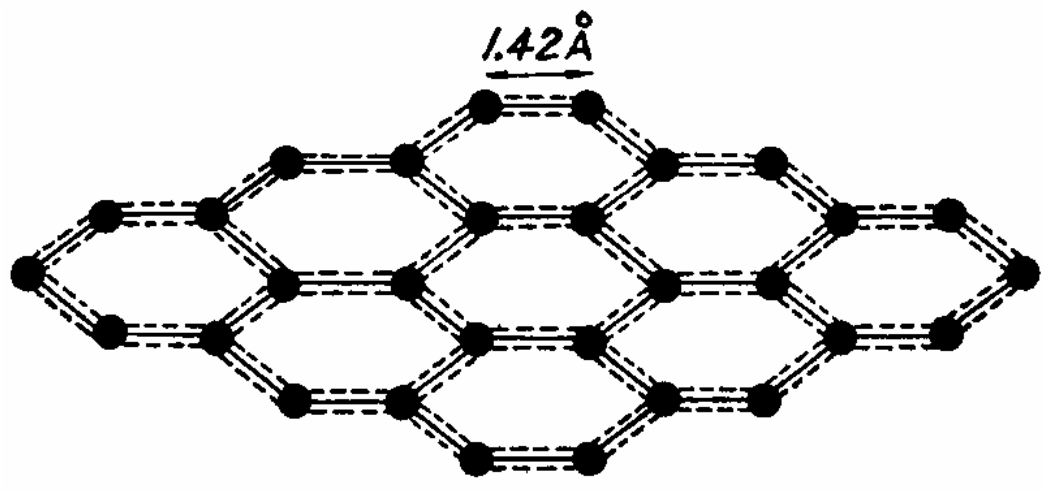
三维点阵的 14 种布拉伐格子



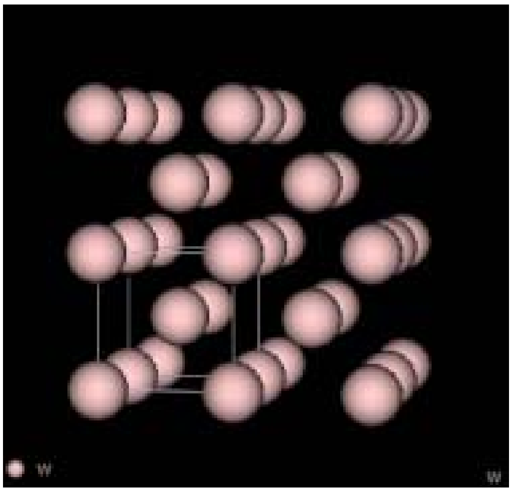
例题 1.1 指出一维双原子链的基元、原胞和基矢，单胞和轴矢。



例题 1.2 石墨层状碳原子组成正六方形蜂房结构，指出其基元、原胞和基矢，单胞和轴矢。



例题 1.3，指出体心立方晶体的基元、原胞和基矢，单胞和轴矢。



习题（● 色序号表示附加习题，黑色序号表示黄昆、韩汝琦教科书后的习题）

2.1 指出一维双原子链的基元、原胞和基矢，单胞和轴矢。

2.2 石墨层状碳原子组成正六方形蜂房结构，指出其基元、原胞和基矢，单胞和轴矢。

2.3 指出二维有心长方晶体的基元、原胞和基矢，单胞和轴矢。

2.4 指出面心立方晶体的基元、原胞和基矢，单胞和轴矢。

2.5 在面心立方每一个格点上放一个 C_{60}，可以形成面心立方的 C_{60} 晶体，指出 C_{60} 晶体的基元、原胞和基矢，单胞和轴矢。每一个原胞、单胞中的碳原子数。

第三讲： 晶体结构（下）

晶系

如果要具有一定的宏观对称性（32 个点群对称性），晶体单胞轴矢 ***a, b, c*** 必须满足怎样的要求呢？根据晶体宏观对称性对布拉伐格子的要求，三维布拉伐格子总共分为 7 类，称为 7 个晶系。

二维晶体有 4 个晶系：

晶系	单胞轴矢的特征	布拉伐格子
斜方晶系：	$a \neq b,\quad \gamma \neq 90^\circ$	简单斜形
长方晶系：	$a \neq b,\quad \gamma = 90^\circ$	简单长方
		有心长方
正方晶系：	$a = b,\quad \gamma = 90^\circ$	简单正方
六角晶系：	$a = b,\quad \gamma = 120^\circ$	简单六角

三维晶体有 7 个晶系：

晶系	单胞轴矢的特征	布拉伐格子
I. 三斜晶系：	$a \neq b \neq c$	1.简单三斜
	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	
II. 单斜晶系：	$a \neq b \neq c$	2.简单单斜
	$\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$	3.底心单斜
III 正交晶系	$a \neq b \neq c$	4.简单正交
	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	5.底心正交
		6.体心正交
		7.面心正交
IV 三角晶系	$a = b = c$	8.三角
	$\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ$	
	$\neq 90^\circ$	
V 四方晶系	$a = b \neq c$	9. 简单四方
	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	10.体心四方
VI 六角晶系	$a = b \neq c$	11.六角
	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	
VII 立方晶系	$a = b = c$	12.简单立方
	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	13.体心立方
		14.面心立方

晶向

晶体的一个基本特点是具有方向性，沿晶格的不同方向晶体性质可能不同。布拉伐格子的格点可以看成分列在一系列相互平行的直线系上，这些直线系称为晶列。同一个布拉伐格子可以形成方向不同的晶列，按照晶列定义方向，称为晶向。



图 1－16　晶列

晶向指数

如果从一个格点沿晶向到最近格点的位移矢量为：$l_1\boldsymbol{a}_1+l_2\boldsymbol{a}_2+l_3\boldsymbol{a}_3$ 则晶向就用 $[l_1\ l_2\ l_3]$ 来标志，称为晶向指数。$[l_1\ l_2\ l_3]$ 和 $[\bar{l}_1\ \bar{l}_2\ \bar{l}_3]$ 表示两个不同的晶向。

基矢原胞系统和轴矢单胞系统中都可以定义晶向指数。如果不特别说明，在凝聚态和材料物理文献中出现的晶向指数，习惯上都理解为定义在轴矢单胞系统中。我们的课程中也这样要求。

等效晶向

由于晶格的对称性，晶体在某些晶向上的性质可能是完全相同的，这些晶向称为等效晶向，统称一组等效晶向时用 $\langle l_1\ l_2\ l_3\rangle$ 表示。

例题 2.1 写出并画出立方晶体 <100>、<110>、<111>所代表的各等效晶向。

解：

<100>：$[100]$、$[\bar{1}00]$、$[010]$、$[0\bar{1}0]$、$[001]$、$[00\bar{1}]$

<110>：$[110]$、$[\bar{1}\bar{1}0]$、$[1\bar{1}0]$、$[\bar{1}10]$

$[101]$、$[\bar{1}01]$、$[\bar{1}0\bar{1}]$、$[10\bar{1}]$

$[011]$、$[0\bar{1}\bar{1}]$、$[01\bar{1}]$、$[0\bar{1}1]$

<111>：$[111]$、$[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$、$[1\bar{1}1]$、$[\bar{1}1\bar{1}]$

$[\bar{1}11]$、$[1\bar{1}\bar{1}]$、$[11\bar{1}]$、$[\bar{1}\bar{1}1]$

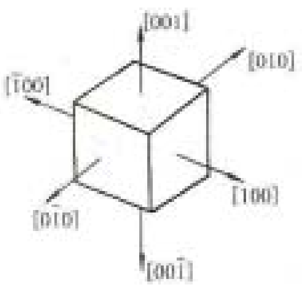


图 1－18　[100]及其等效晶向

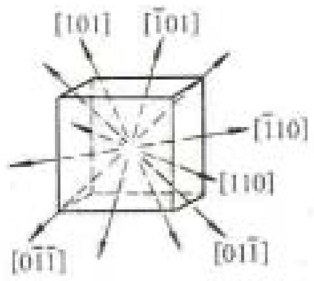


图 1－20　[110]及其等效晶向

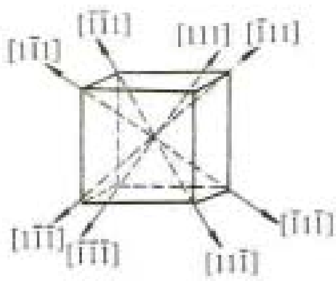


图 1－19　[111]及其等效晶向

晶面

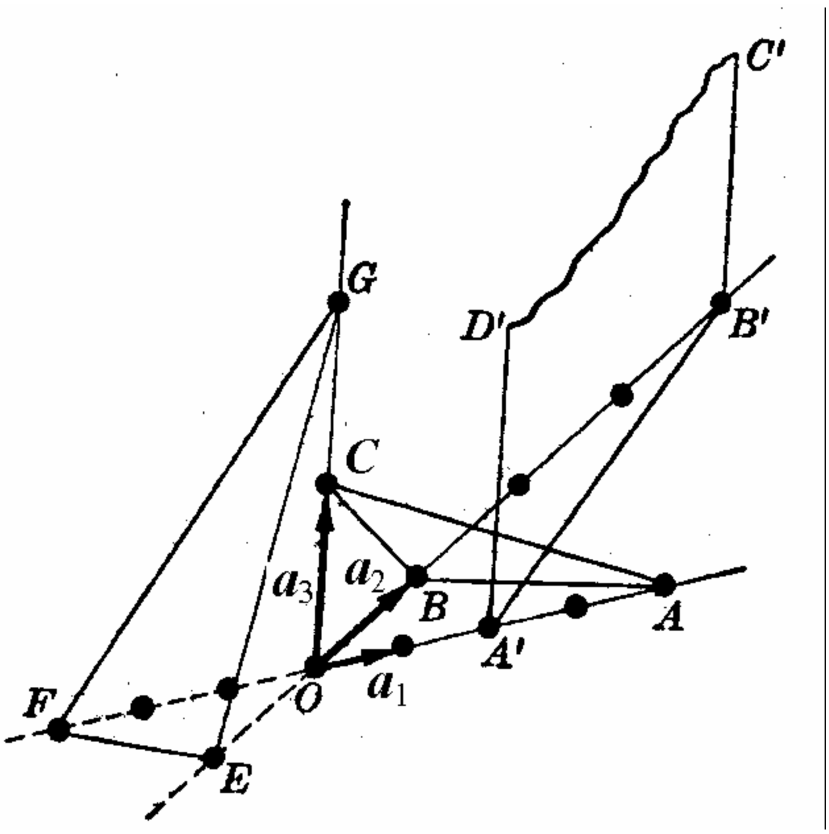
布拉伐格子的格点还可以看成分列在平行等距的平面系上，这样的平面称为晶面，和晶列的情况相似，同一个布拉伐格子可以有无穷多方向不同的晶面系。

晶面指数

(1)晶面族是一组平行而等距的晶面，其中各有一个晶面通过基矢的两端，选定一个晶面通过原点的格点，沿一个基矢方向观测晶面，这族晶面将 3 个基矢分别截成 h_1, h_2, h_3 相等的小段，h_1, h_2, h_3 为互质整数，负整数表示沿基矢相反方向截基矢。则离原点最近的晶面在基矢 $\boldsymbol{a}_1$、$\boldsymbol{a}_2$、$\boldsymbol{a}_3$ 上的截距为 $a/h_1, b/h_2, c/h_3$。同族的其它晶面的截距为这组最小截距的整数倍。晶面指数表示为$(h_1\ h_2\ h_3)$。

基矢原胞系统和轴矢单胞系统中都可以定义晶面指数。如果不特别说明，在凝聚态和材料物理文献中出现的晶面指数，习惯上都理解为定义在轴矢单胞系统中。我们的课程中也这样要求。通常以单胞轴矢表示的晶面指数，称为**密勒指数**，记为$(h\ k\ l)$。

(2)实际上可以找出晶面族中任一晶面在晶格基矢上的截距 $a/H_1, b/H_2, c/H_3$ ，取这些截距的倒数写成$(H_1H_2H_3)$，然后化成与之具有同样比例的三个无公因子的整数，写成 (h_1h2h_3)。



图中的 ABC 晶面，在基矢 $\boldsymbol{a}_1$、$\boldsymbol{a}_2$、$\boldsymbol{a}_3$ 上的截距为 $4a_1$、a_2、a_3，截距的倒数为 1/4、1、1；它的晶面指数为(144)。离原点最近晶面在基矢 $\boldsymbol{a}_1$、$\boldsymbol{a}_2$、$\boldsymbol{a}_3$ 上的截距为 a_1、$a_2/4$、$a_3/4$。

图中的 $A'B'C'D'$晶面，在基矢 $\boldsymbol{a}_1$、$\boldsymbol{a}_2$、$\boldsymbol{a}_3$ 上的截为 $2a_1$、$4a_2$、∞a_3，截距的倒数为 1/2, 1/4, 0；它的晶面指数为(210)。离原点最近晶面在基矢 $\boldsymbol{a}_1$、$\boldsymbol{a}_2$、$\boldsymbol{a}_3$ 上的截距为 $a_1/2, a_2, a_3/0$。

图中的 EFG 晶面，在基矢 $\boldsymbol{a}_1$、$\boldsymbol{a}_2$、$\boldsymbol{a}_3$ 上的截距为$-3a_1$、$-a_2$、$2a_3$，截距的倒数为$-1/3, -1, 1/2$；它的晶面指数为$\left(\bar{2}\ \bar{6}\ 3\right)$。离原点最近晶面在基矢 $\boldsymbol{a}_1$、$\boldsymbol{a}_2$、$\boldsymbol{a}_3$ 上的截距为$-a_1/2, -a_2/6, a_3/3$。

等效晶面

同样由于晶格的对称性，晶体在某些晶面上的性质完全相同，统称一组等效晶面时，用{ $h\ k$

l }表示。

例题 2.2 写出并画出立方晶体{100}, {110}, {111}所代表的各等效晶面。

解答

{100}： (100)、(010)、(001)

{110}： (110)、(101)、(011)、$(\bar{1}10)$、$(10\bar{1})$、$(01\bar{1})$

{111}： (111)、$(1\bar{1}1)$、$(11\bar{1})$、$(\bar{1}11)$

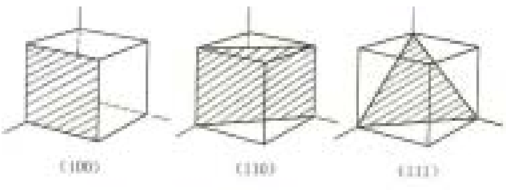


图 1－21 立方晶格中的(100)、(110)、(111)面

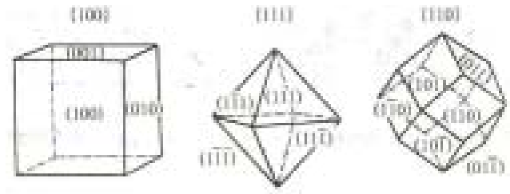


图 1－22 立方晶格中的等效晶面

例题 2.3

在六方晶体中，晶面常用四个指数 (*hkil*) 表示，它们代表一个晶面在六角形平面基矢 $\boldsymbol{a}_1, \boldsymbol{a}_2, \boldsymbol{a}_3$ (两两夹角为 120°)轴上的截距为 $\boldsymbol{a}_1/h, \boldsymbol{a}_2/k, \boldsymbol{a}_3/i$ 的整数倍，在六次轴 c 上的截距为 c/l 的整数倍。证明： $h + k + i = 0$。

证明：考虑离原点最近的晶面，在六角形平面基矢 $\boldsymbol{a}_1, \boldsymbol{a}_2, \boldsymbol{a}_3$ (两两夹角为 120°)轴上的截距为 $\boldsymbol{a}_1/h, \boldsymbol{a}_2/k, \boldsymbol{a}_3/i$。则矢量 $\boldsymbol{a}_1/h - \boldsymbol{a}_2/k$ 和矢量 $\boldsymbol{a}_2/k - \boldsymbol{a}_3/i$ 共线，即$(\boldsymbol{a}_1/h - \boldsymbol{a}_2/k)\times(\boldsymbol{a}_2/k - \boldsymbol{a}_3/i) = 0$

$\frac{\boldsymbol{a}_1\times\boldsymbol{a}_2}{hk} - \frac{\boldsymbol{a}_1\times\boldsymbol{a}_3}{hi} + \frac{\boldsymbol{a}_2\times\boldsymbol{a}_3}{ki} = 0$。平面上矢量叉乘得到垂直平面的矢量 $\frac{1}{hk} + \frac{1}{hi} + \frac{1}{ki} = 0$，

$i + k + h = 0$。

常见的简单晶体结构

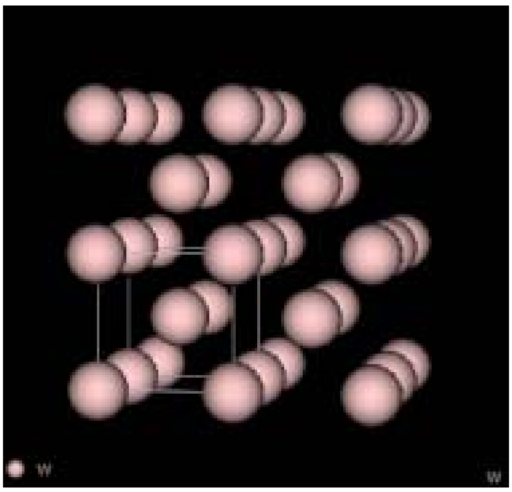
有相当多的金属如 Li、Na、K、Rb、Cs、Fr、Fe 等都是具有体心立方的简单晶体结构。

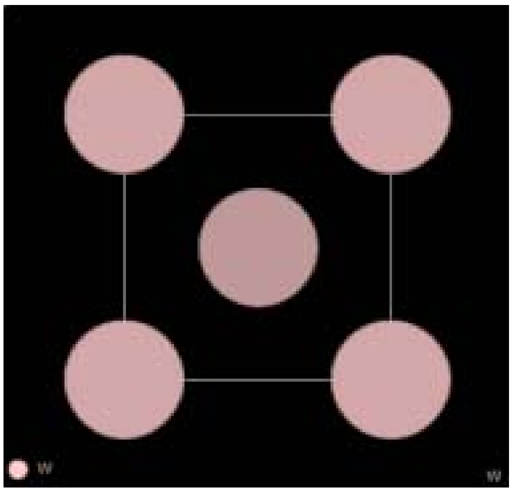
Cu、Ag、Au、Al 等都是具有面心立方的简单晶体结构。

http://jcrystal.com/steffenweber/gallery/StructureTypes/st1.html

http://cst-www.nrl.navy.mil/lattice/index.html

Li、Na、K、Rb、Cs、Fr、Fe、W 等都是体心立方晶体结构





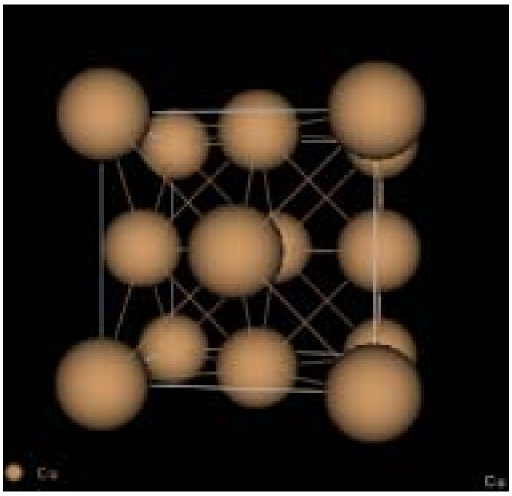
http://jcrystal.com/steffenweber/gallery/StructureTypes/st1.html

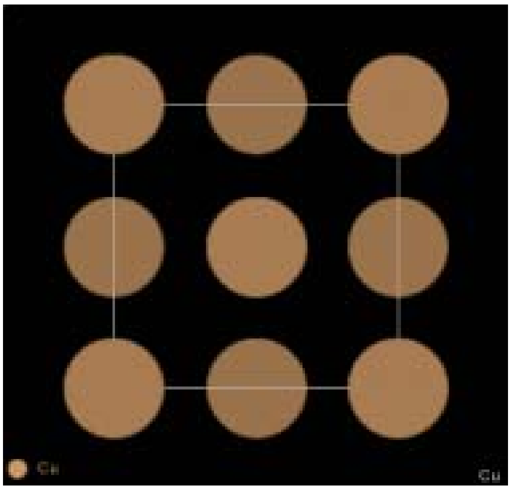
W	formula
Wolfram	name

Im-3m (229) [cI2]	space group, number, Pearson symbol
3.165 3.165 3.165 90 90 90	unit cell dimensions
W at 0, 0, 0	atom positions for asymmetric unit

The Pearson symbol indicates the crystal symmetry and the number of atoms in the unit cell. For example, NaCl has a face-centered (F) cubic (c) structure with 8 atoms in the cube, so it is designated cF8. Cinnabar (HgS_2)has 6 atoms in a hexagonal (h) primitive (P) cell, so it is designated hP6. Note that the Pearson symbol does not necessarily specify a unique structure。

面心立方晶体结构　Cu、Ag、Au、Al 等可以具有此结构。





http://jcrystal.com/steffenweber/gallery/StructureTypes/st1.html

Cu

Copper

Fm-3m (225) [cF4]

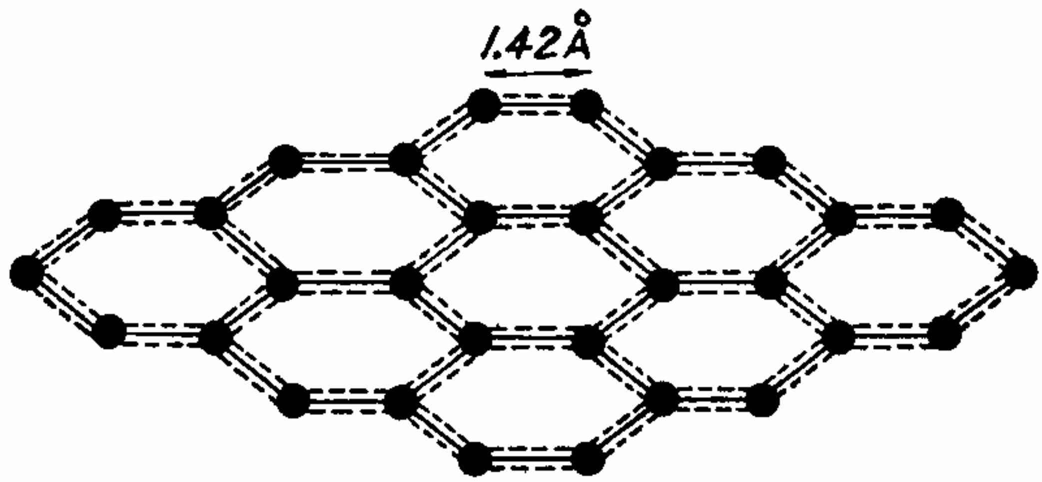
3.615 3.615 3.615 90 90 90

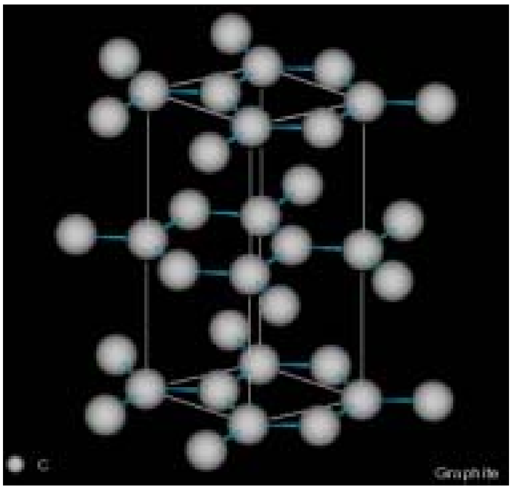
Cu at 0,0,0

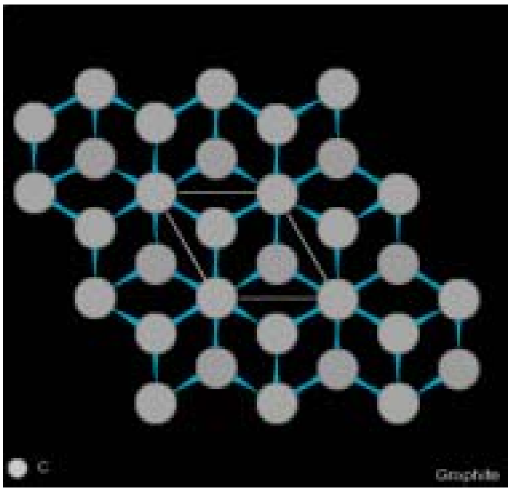
碳单质的结构

石墨晶体结构

石墨层状碳原子组成正六方形蜂房结构







http://jcrystal.com/steffenweber/gallery/StructureTypes/st1.html

C

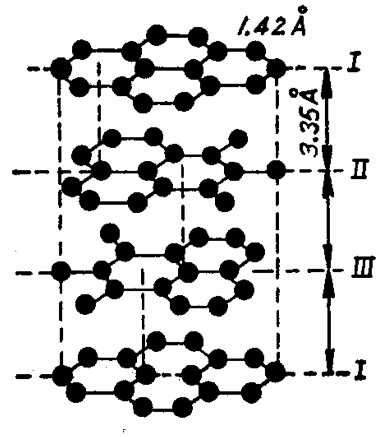
Graphite-2H

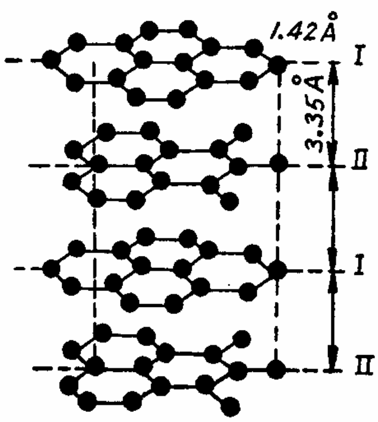
P63mc (186) [hP4]

2.47 2.47 6.79 90 90 120

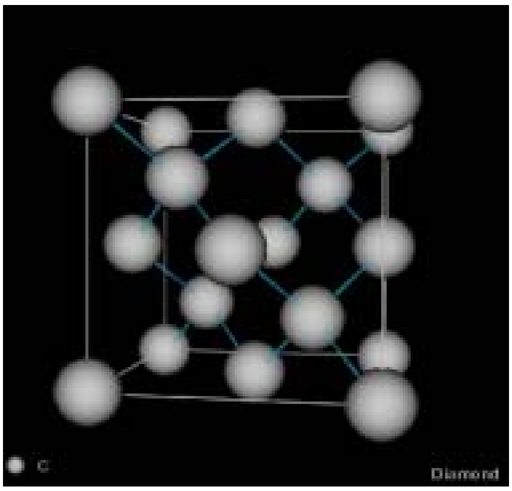
C1 at 0,0,0

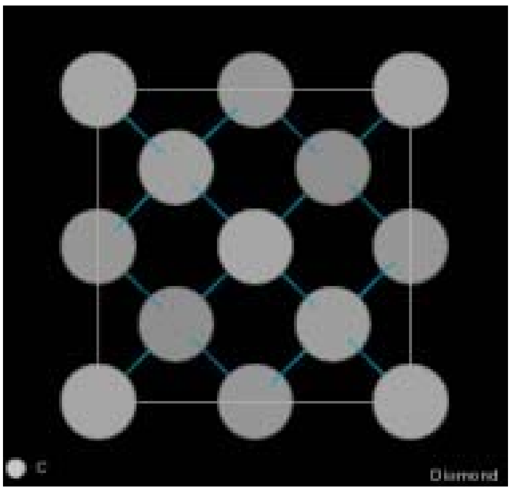
C2 at 1/3,2/3,0





金刚石结构　C, Si, Ge, Sn





http://jcrystal.com/steffenweber/gallery/StructureTypes/st1.html

C

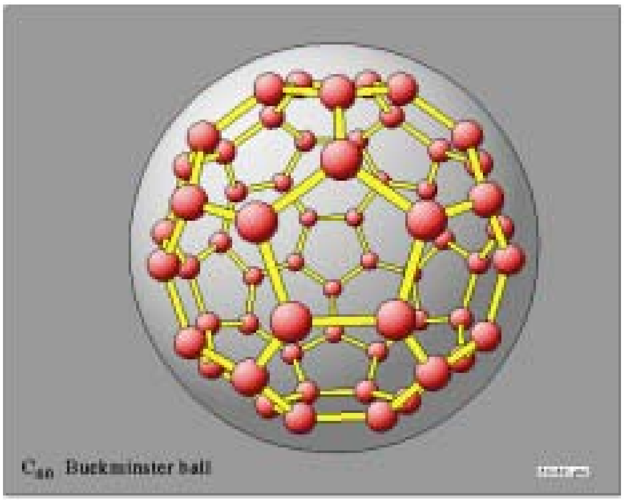
Diamond

Fd-3m (227) [cF8]

3.567 3.567 3.567 90 90 90

C at 0,0,0   1/4,1/4,1/4

C_{60} 富勒烯球

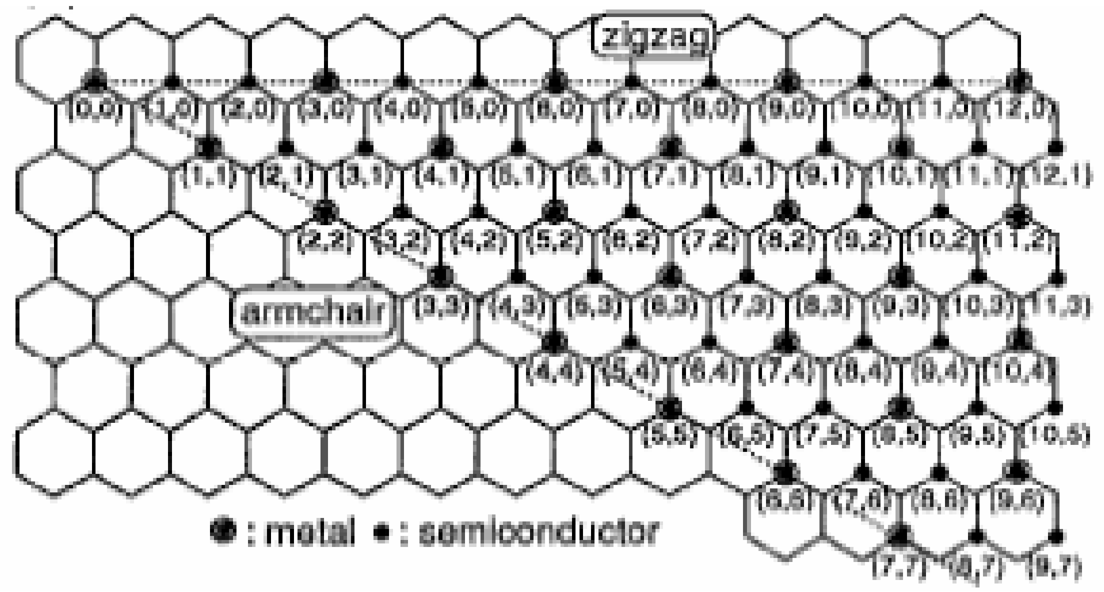


S. Saito and A. Oshiyama, *Phys. Rev. Lett.* 66 (1991) 2637

C_{60} 为基元的面心立方结构晶体

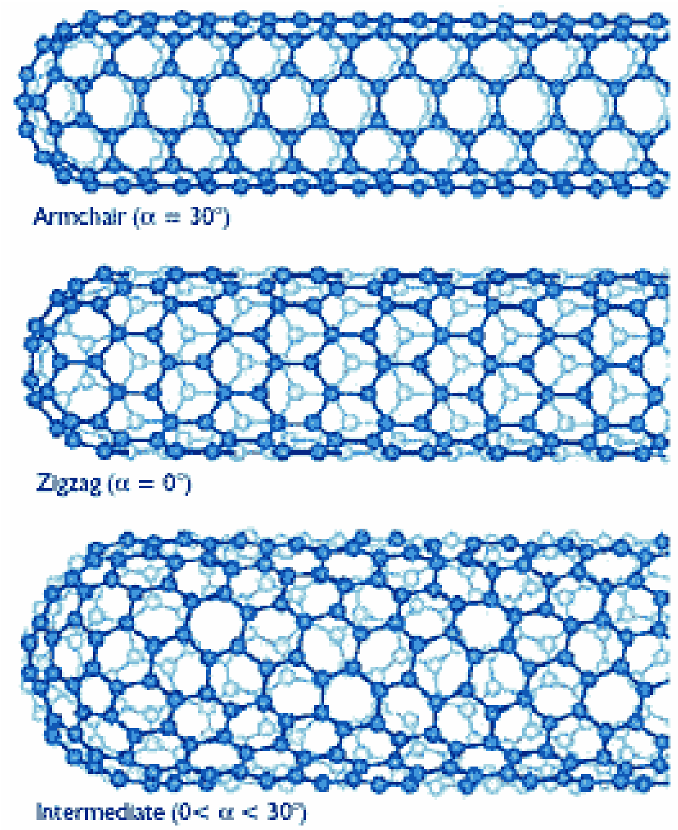
S. Saito and A. Oshiyama, Phy. Rev. Lett. 66 (1991) 2637

碳纳米管

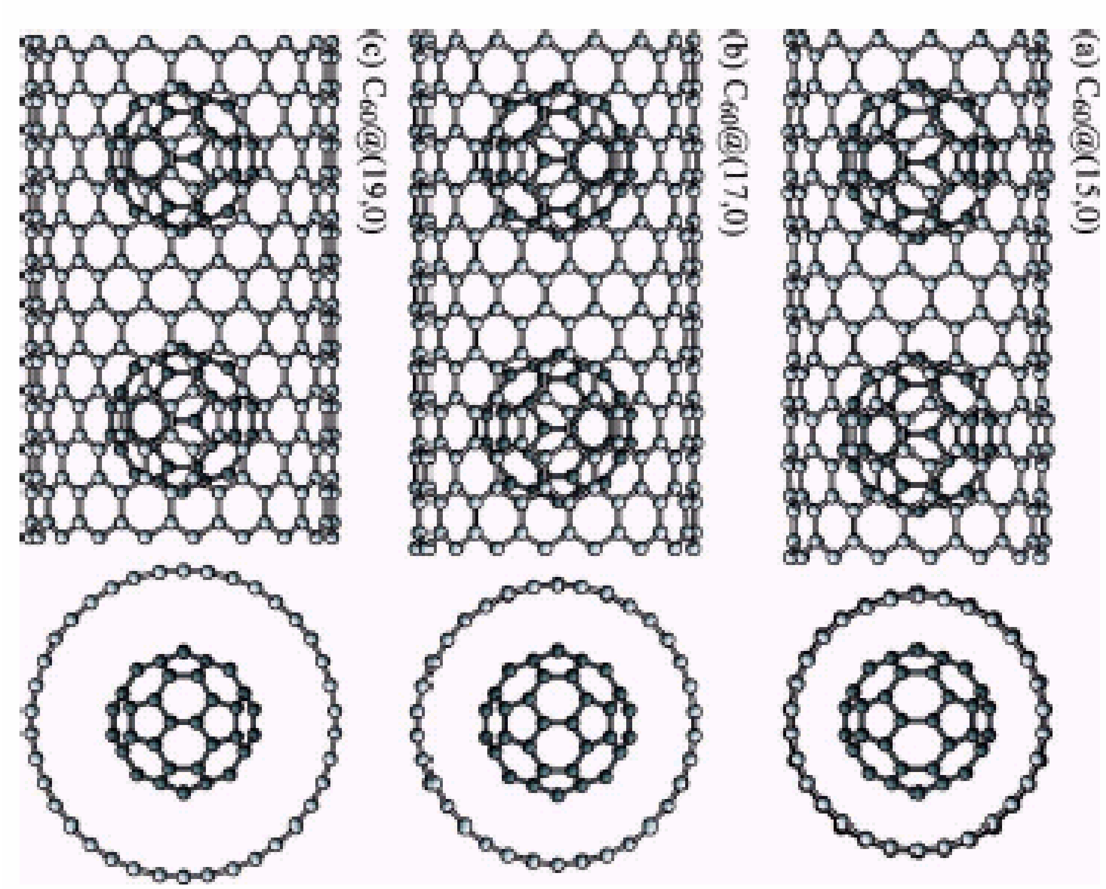


R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, and M. S Dresselhaus，Electronic structure of chiral graphene tubules，APL60（18）（1992）2204

http://www.tipmagazine.com/tip/INPHFA/vol-10/iss-1/p24.html

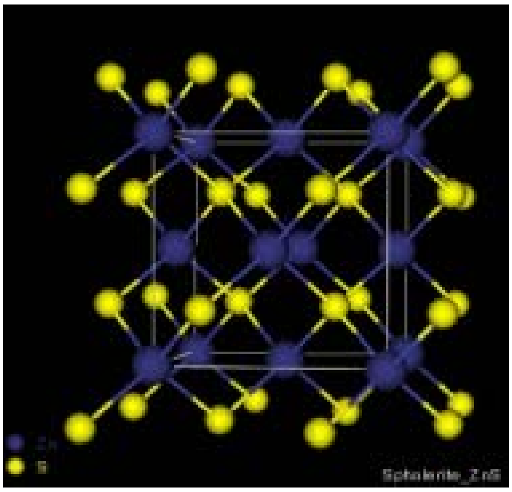


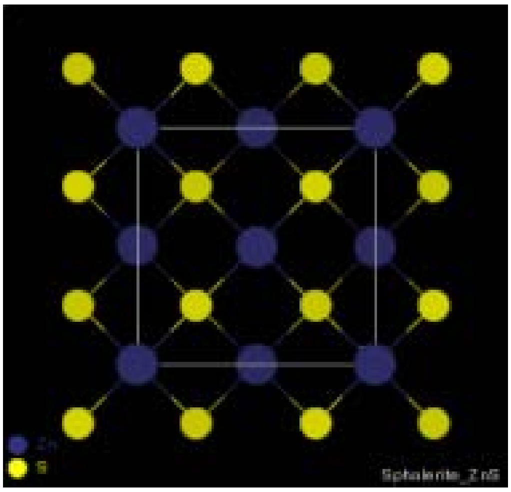
纳米豆荚



M. Otani, S. Okada, and A. Oshiyama, *Phys. Rev. B* 68 (2003) 125424

立方 ZnS 结构 –闪锌矿结构　　CuF、SiC、CuCl、AlP、GaP、ZnSe、GaAs、AlAs、CdS、InSb 和 AgI 等都可以具有立方硫化锌结构。





http://jcrystal.com/steffenweber/gallery/StructureTypes/st2.html

Zn S

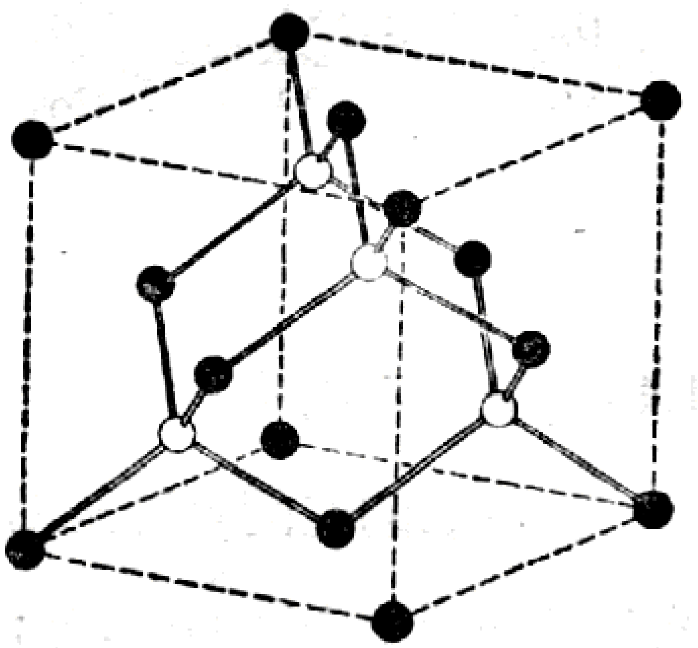
Sphalerite

F-43m (216) [cF8]

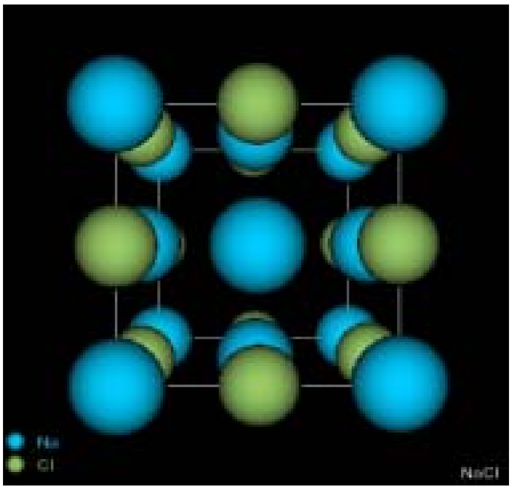
5.4093 5.4093 5.4093 90 90 90

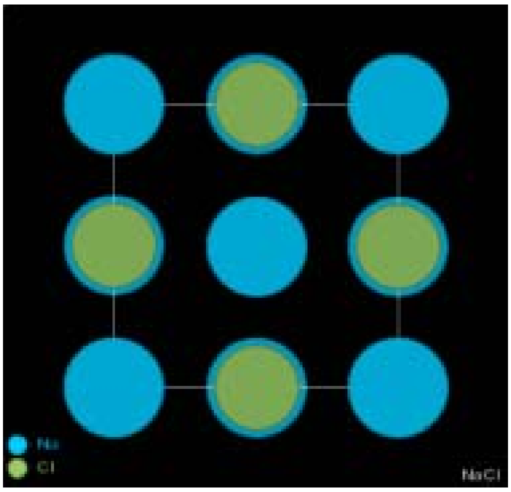
Zn at 0,0,0

S at 1/4,1/4,1/4



NaCl 结构





http://jcrystal.com/steffenweber/gallery/StructureTypes/st2.html

Na Cl

Halite

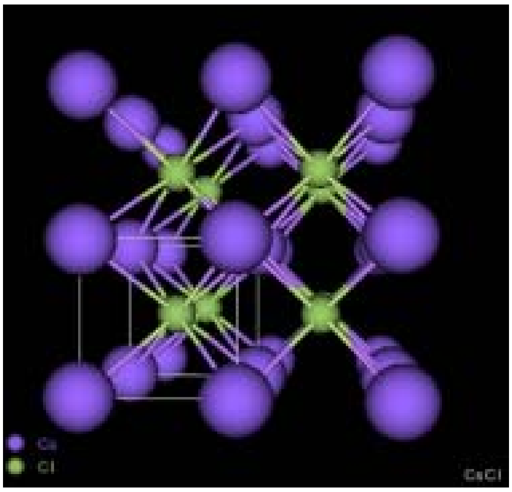
Fm-3m (225) [cF8]

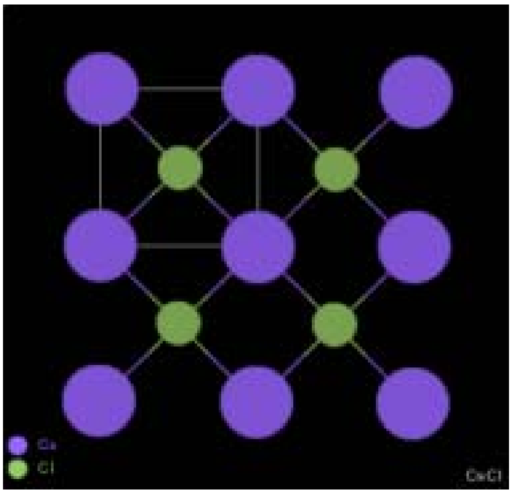
5.4533 5.4533 5.4533 90 90 90

Na at 0,0,0

Cl at 1/2,1/2,1/2

CsCl 结构 CsCl、TlBr、TlI、NH4Cl、CuPd、CuZn (β黄铜)、AgMg、LiHg、AlNi、BeCu





http://jcrystal.com/steffenweber/gallery/StructureTypes/st2.html

Cs Cl

Caesium chloride

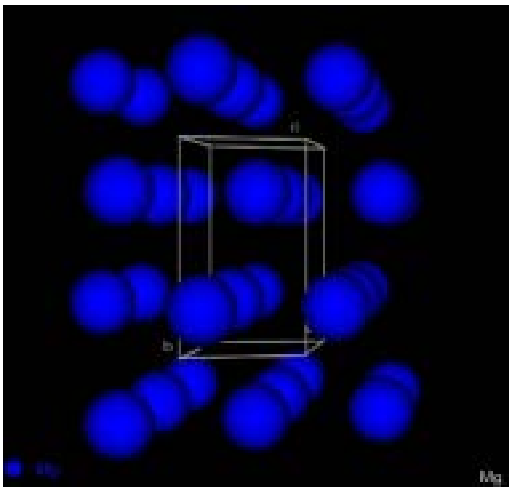
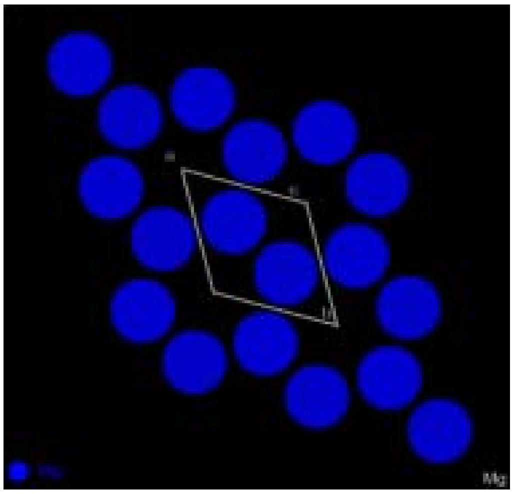
Pm-3m (221) [cP2]

4.115 4.115 4.115 90 90 90

Cs at 0,0,0

Cl at 1/2,1/2,1/2

六角密排晶格 He、Be、Mg、Ti、Zn、Cd、Co、Y、Zr、Gd 和 Lu 等元素晶体

http://jcrystal.com/steffenweber/gallery/StructureTypes/st1.html

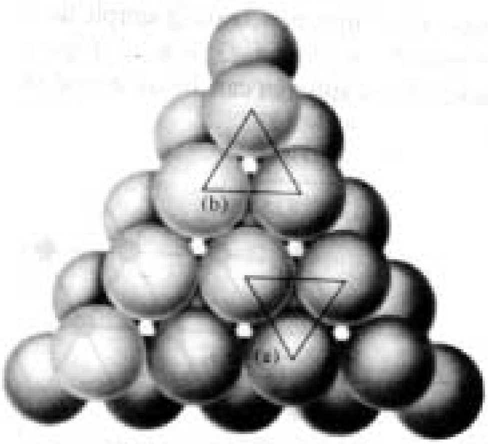
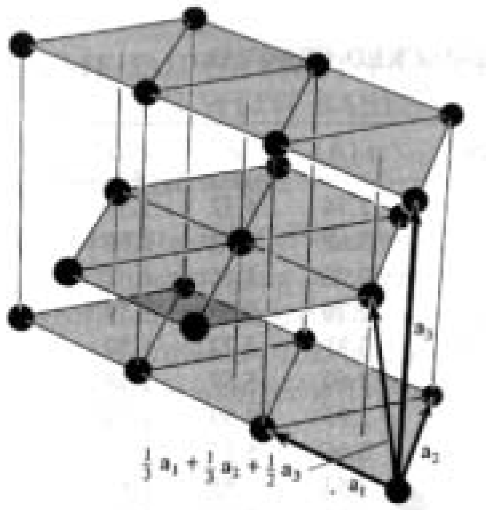
Mg

Magnesium

P63/mmc (194) [hP2]

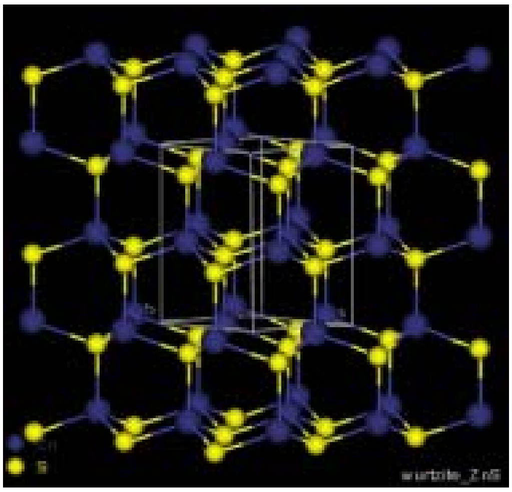
3.21 3.21 5.21 90 90 120

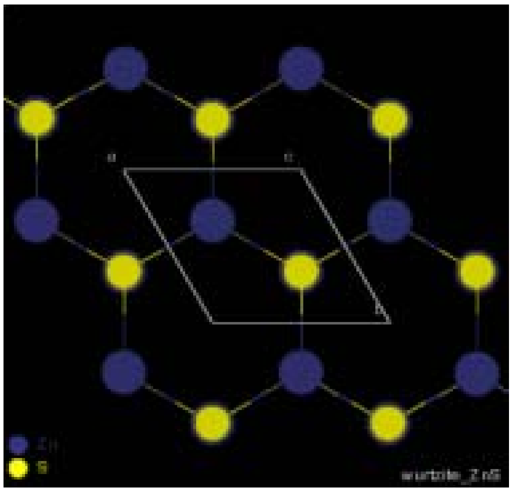
Mg at 1/3,2/3,1/2

六角密排晶格是密排面按 *ABABAB* • • • 方式堆积而成的，*A* 层中的原子和 *B* 层中的原子是不等价的，这是因为它们的几何处境不同。*A* 层中的原子和 *B* 层中的原子各自形成简单六方晶格，六角密排晶格是两个简单六方晶格套构而成的。

六角金刚石结构和六角硫化锌------钎锌矿结构





http://jcrystal.com/steffenweber/gallery/StructureTypes/st2.html

Zn S

Wurtzite - 2H

P63mc (186) [hP4]

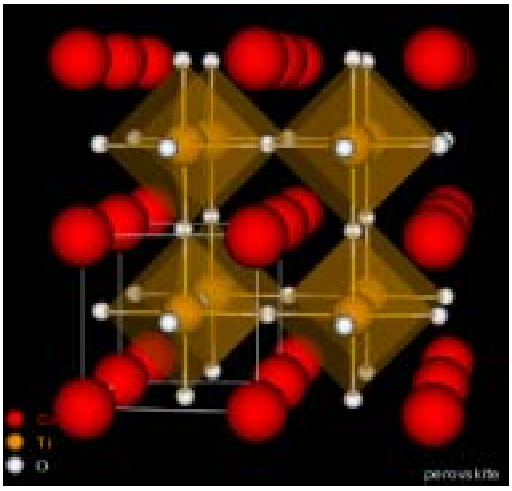
3.8 3.8 6.23 90 90 120

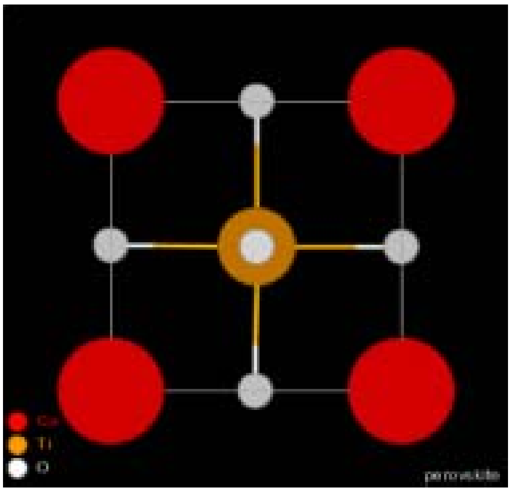
Zn at 1/3,2/3,0

S at 1/3,2/3,3/8

由两个六角密排晶格套构而成的。在六角金刚石结构中每个基元有两个碳原子，在六角硫化锌结构中，每个基元包含一个硫原子一个锌原子。典型的钎锌矿结构的晶体有 ZnO、ZnS、ZnSe、ZnTe、GaN、SiC、CdS、CdSe。

钙钛矿结构





http://jcrystal.com/steffenweber/gallery/StructureTypes/st5.html

Ca Ti O3

perovskite

Pm-3m (221) [cP5]

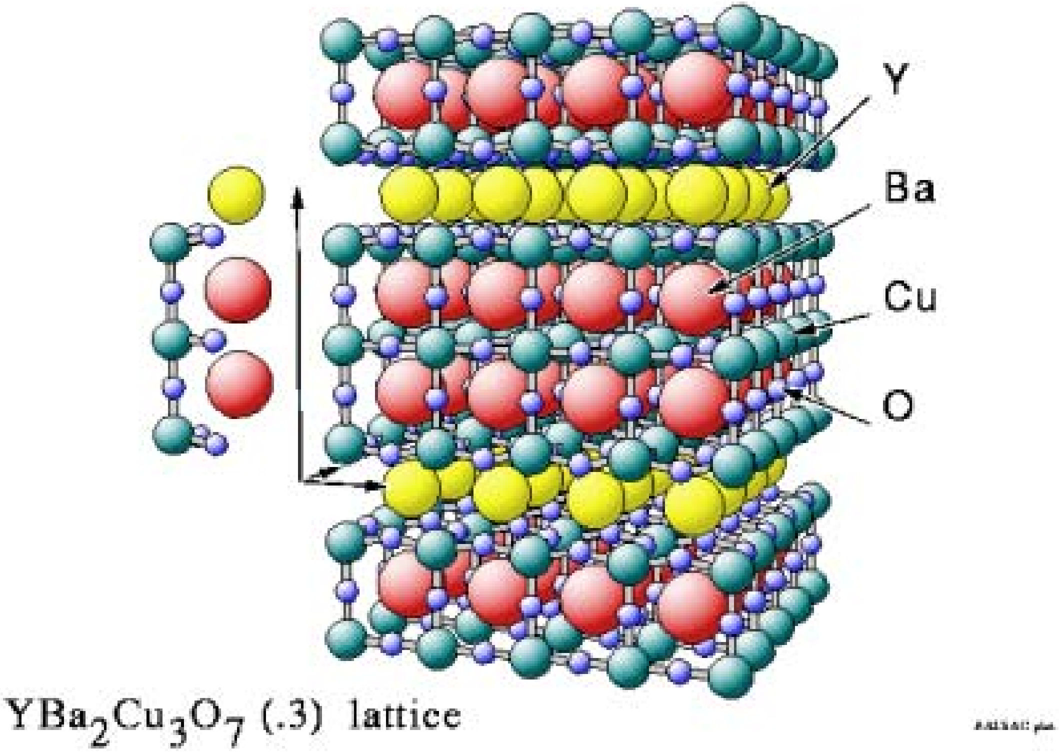
3.795 3.795 3.795 90 90 90

Ca at 0,0,0

Ti at 1/2,1/2,1/2

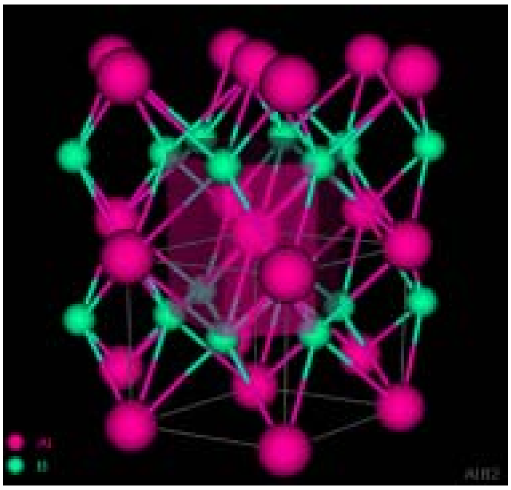
O at 1/2,1/2,0

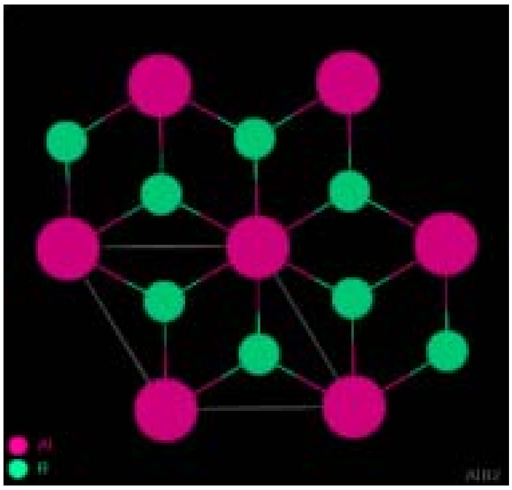
$YBa_2Cu_3O_7$ 结构



YBa2Cu3O7 结构由三个钙钛矿结构单元组成，其体心原子分别为 Ba、Y、Ba，Cu 原子处于立方单元的顶点，O 原子处于立方单元的棱边的中心，与 Y 原子相邻的两个 CuO 层是超导层，两个 Ba 原子之间的 CuO 层中 O 原子只出现在 b 方向的棱边中心，称为 CuO 链层。

AlB_2 结构





http://jcrystal.com/steffenweber/gallery/StructureTypes/st3.html

Al B_2

Aluminum boride

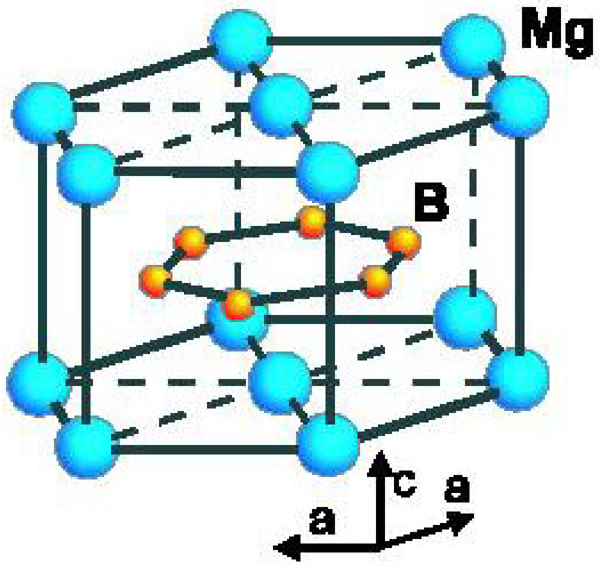
P6/mmm (191) [hP3]

3.005 3.005 3.253 90 90 120

Al at 0,0,0

B at 1/3,2/3,1/2

MgB_2超导体



例题 2..4 说明下列晶体的布拉伐格子，并写出基元中原子在单胞中的坐标：NaCl, CsCl, 闪锌矿，金刚石， Na， Ag， Mg， 钙钛矿。

例题 2.5 如果将等体积球分别排列成下列结构，设 x 表示钢球所占体积与总体积之比，证明：对简单立方结构 $x = \pi/6 \approx 0.52$

习题

1.1 如果将等体积球分别排成下列结构，设 x 表示刚球所占体积与总体积之比，证明

结构	x
简单立方	$\pi/6\approx0.52$
体心立方	$\sqrt{3}\pi/8 \approx 0.68$
面心立方	$\sqrt{2}\pi/6 \approx 0.74$
六方密排	$\sqrt{2}\pi/6 \approx 0.74$
金刚石	$\sqrt{3}\pi/16 \approx 0.34$

1.2 试证六方密排密堆积结构中 $\frac{c}{a} = \left(\frac{8}{3}\right)^{1/2} = 1.633$

1.7 写出体心立方和面心立方晶格结构的金属中，最近邻和次近邻的原子数。若立方边长为 a，写出最近邻和次近邻的原子间距。

1.8 写出体心立方和面心立方晶格结构的金属在(100), (110), (111)面上的原子排列。

1.9 指出立方晶格(111)面与(100)面，(111)面与(110)面的交线的晶向。

第四讲：倒格子

倒格子

由于晶格具有周期性，晶格中 $\boldsymbol{x}$ 点和 $\boldsymbol{x}+ l_1\boldsymbol{a}_1+l_2\boldsymbol{a}_2+l_3\boldsymbol{a}_3$ 点的情况完全相同，它们表示两个原胞中相对应的点。如 $V(\boldsymbol{x})$表示 $\boldsymbol{x}$ 点某一个物理量，例如静电势能，电子云密度等，则有

$$V(\boldsymbol{x}) = V(\boldsymbol{x}+ l_1\boldsymbol{a}_1+l_2\boldsymbol{a}_2+l_3\boldsymbol{a}_3) \tag{1–4}$$

$V(\boldsymbol{x})$是以 $\boldsymbol{a}_1$, $\boldsymbol{a}_2$, $\boldsymbol{a}_3$ 为周期的三维周期函数。引入倒格子以后，可以方便地把上述三维周期函数展开成傅立叶级数。

根据基矢定义三个新的矢量

$$\begin{cases} \boldsymbol{b}_1 = \dfrac{2\pi[\boldsymbol{a}_2\times\boldsymbol{a}_3]}{\Omega} \\ \boldsymbol{b}_2 = \dfrac{2\pi[\boldsymbol{a}_3\times\boldsymbol{a}_1]}{\Omega} \\ \boldsymbol{b}_3 = \dfrac{2\pi[\boldsymbol{a}_1\times\boldsymbol{a}_2]}{\Omega} \end{cases} \tag{1–5}$$

称为倒格子基矢量。正如以 $\boldsymbol{a}_1, \boldsymbol{a}_2, \boldsymbol{a}_3$ 为基矢可以构成布拉伐格子一样，以 $\boldsymbol{b}_1, \boldsymbol{b}_2, \boldsymbol{b}_3$ 为基矢也可以构成一个倒格子，倒格子每个格点的位置为$\boldsymbol{G}_{n_1,n_2,n_3} = n_1\boldsymbol{b}_1 + n_2\boldsymbol{b}_2 + n_3\boldsymbol{b}_3$,其中 n_1, n_2, n_3 为一组整数。称 $\boldsymbol{G}_{n_1,n_2,n_3}$ 为倒格子矢量。

倒格子基矢的基本性质

由倒格子基矢的定义(1-5)式很容易验证有下列基本性质

$$\boldsymbol{a}_i\cdot\boldsymbol{b}_j = 2\pi\delta_{ij} = \begin{cases} 2\pi & (i=j) \\ 0 & (i\neq j) \end{cases} \quad (i,j=1,2,3) \tag{1–6}$$

也有人把(1–6)式作为倒格子基矢的定义。倒格子具有[长度]$^{-1}$的量纲，与波矢具有相同的量纲。

例题 4.1 计算二维正方的倒格子基矢。

解答 1：设 $\boldsymbol{a}_3$ 为垂直于二维平面的第三个方向的单位矢量，则二维正方格子的原胞基矢加上 $\boldsymbol{a}_3$ 为

$$\begin{cases} \boldsymbol{a}_1 = a\boldsymbol{i} \\ \boldsymbol{a}_2 = a\boldsymbol{j} \\ \boldsymbol{a}_3 = \boldsymbol{k} \end{cases}$$

设倒格子基矢为：

$$\begin{cases} \boldsymbol{b}_1 = (b_{11}, b_{12}, b_{13}) \\ \boldsymbol{b}_2 = (b_{21}, b_{22}, b_{23}) \\ \boldsymbol{b}_3 = (b_{31}, b_{32}, b_{33}) \end{cases}$$

应用

$$\begin{cases} \boldsymbol{b}_1 = \dfrac{2\pi[\boldsymbol{a}_2\times\boldsymbol{a}_3]}{\Omega} \\ \boldsymbol{b}_2 = \dfrac{2\pi[\boldsymbol{a}_3\times\boldsymbol{a}_1]}{\Omega} \\ \boldsymbol{b}_3 = \dfrac{2\pi[\boldsymbol{a}_1\times\boldsymbol{a}_2]}{\Omega} \end{cases}$$

解得

$$\begin{cases} \boldsymbol{b}_1 = (2\pi/a, 0, 0) \\ \boldsymbol{b}_2 = (2\pi/a, 0, 0) \\ \boldsymbol{b}_3 = (0, 0, 2\pi) \end{cases}$$

即

$$\begin{cases} \boldsymbol{b}_1 = (2\pi/a, 0) \\ \boldsymbol{b}_2 = (0, 2\pi/a) \end{cases}$$

解答 2：二维正方格子的原胞和倒格子原胞基矢为

$$\begin{cases} \boldsymbol{a}_1 = a\boldsymbol{i} = (a, 0) \\ \boldsymbol{a}_2 = a\boldsymbol{j} = (0, a) \end{cases} \qquad \begin{cases} \boldsymbol{b}_1 = (b_{11}, b_{12}) \\ \boldsymbol{b}_2 = (b_{21}, b_{22}) \end{cases}$$

应用

$$\boldsymbol{a}_i \cdot \boldsymbol{b}_j = 2\pi\delta_{ij} = \begin{cases} 2\pi & (i = j) \\ 0 & (i \neq j) \end{cases}$$

解得

$$\begin{cases} \boldsymbol{b}_1 = (2\pi/a, 0) \\ \boldsymbol{b}_2 = (0, 2\pi/a) \end{cases}$$

周期性物理量的傅立叶级数

若把晶格中的任意一点 $\boldsymbol{x}$ 用矢量表示

$$\boldsymbol{x} = \xi_1\boldsymbol{a}_1 + \xi_2\boldsymbol{a}_2 + \xi_3\boldsymbol{a}_3 \tag{1–7}$$

则一个具有晶格周期性的函数

$$V(\boldsymbol{x}) = V(\boldsymbol{x} + l_1\boldsymbol{a}_1 + l_2\boldsymbol{a}_2 + l_3\boldsymbol{a}_3) \tag{1–8}$$

可以看成是以ξ_1, ξ_2, ξ_3为宗量，周期为 1 的周期函数，因此可以写成傅立叶级数

$$V(\xi_1, \xi_2, \xi_3) = \sum_{h_1, h_2, h_3} V_{h_1, h_2, h_3} e^{2\pi i (h_1\xi_1 + h_2\xi_2 + h_3\xi_3)} \tag{1–9}$$

h_1, h_2, h_3 为整数。其中系数

$$V_{h_1, h_2, h_3} = \int_0^1 d\xi_1 \int_0^1 d\xi_2 \int_0^1 d\xi_3 e^{-2\pi i (h_1\xi_1 + h_2\xi_2 + h_3\xi_3)} V(\xi_1, \xi_2, \xi_3) \tag{1–10}$$

根据倒格子基矢的定义，ξ_1, ξ_2, ξ_3可以简便地用倒格子基矢写出

$$\xi_1 = \frac{1}{2\pi}\boldsymbol{b}_1 \cdot \boldsymbol{x}, \quad \xi_2 = \frac{1}{2\pi}\boldsymbol{b}_2 \cdot \boldsymbol{x}, \quad \xi_3 = \frac{1}{2\pi}\boldsymbol{b}_3 \cdot \boldsymbol{x} \tag{1–11}$$

代入(1–9)式，傅立叶级数可以直接用 $\boldsymbol{x}$ 表示出来，即

$$V(\boldsymbol{x}) = \sum_{h_1, h_2, h_3} V_{h_1, h_2, h_3} e^{2\pi i (h_1\boldsymbol{b}_1 + h_2\boldsymbol{b}_2 + h_3\boldsymbol{b}_3)\cdot\boldsymbol{x}} \tag{1–12}$$

系数V_{h_1, h_2, h_3} 也可以相应地写成

$$\frac{1}{|\boldsymbol{a}_1 \cdot \boldsymbol{a}_2 \times \boldsymbol{a}_3|} \int d\boldsymbol{x} e^{2\pi i (h_1\boldsymbol{b}_1 + h_2\boldsymbol{b}_2 + h_3\boldsymbol{b}_3)\cdot\boldsymbol{x}} V(\boldsymbol{x}) \tag{1–13}$$

积分为在一个原胞内的体积分。傅立叶级数中指数上的各矢量

$$h_1\boldsymbol{b}_1+h_2\boldsymbol{b}_2+h_3\boldsymbol{b}_3,\quad h_1,h_2,h_3=\text{整数}$$

就是倒格矢。

正格子和倒格子的关系

(1) 正格子中的一族晶面($h_1h_2h_3$)和倒格矢 $\boldsymbol{K}_h=h_1\boldsymbol{b}_1+h_2\boldsymbol{b}_2+h_3\boldsymbol{b}_3$ 正交。

(2) 倒格矢 $\boldsymbol{K}_h=h_1\boldsymbol{b}_1+h_2\boldsymbol{b}_2+h_3\boldsymbol{b}_3$ 的长度正比于晶面族($h_1h_2h_3$)面间距 $d_{h_1h_2h_3}$ 的倒数：

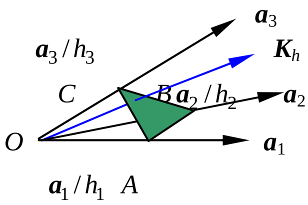
$$d_{h_1h_2h_3}=\frac{2\pi}{|\boldsymbol{K}_h|}\tag{4.1}$$

(3) 正格子原胞体积Ω和倒格子原胞体积Ω*的关系。

$$\Omega^*=\boldsymbol{b}_1\cdot[\boldsymbol{b}_2\times\boldsymbol{b}_3]=\frac{(2\pi)^3}{\Omega}\tag{4.2}$$

证明如下：

(1)



晶面族($h_1h_2h_3$)中最靠近原点的晶面 ABC 在基矢 $\boldsymbol{a}_1$, $\boldsymbol{a}_2$, $\boldsymbol{a}_3$ 上的截距为 $\boldsymbol{a}_1/h_1$, $\boldsymbol{a}_2/h_2$, $\boldsymbol{a}_3/h_3$，如图所示:

$$CA=OA-OC=\boldsymbol{a}_1/h_1-\boldsymbol{a}_3/h_3$$

$$CB=OB-OC=\boldsymbol{a}_2/h_2-\boldsymbol{a}_3/h_3$$

CA 和 CB 都在 ABC 面上，因此只要证明：

$$\boldsymbol{K}_h\cdot CA=0\quad\text{和}\quad\boldsymbol{K}_h\cdot CB=0$$

则 $\boldsymbol{K}_h$ 必定和晶面族($h_1h_2h_3$)正交。因为 $\boldsymbol{a}_i\cdot\boldsymbol{b}_j=2\pi\delta_{ij}$，因此：

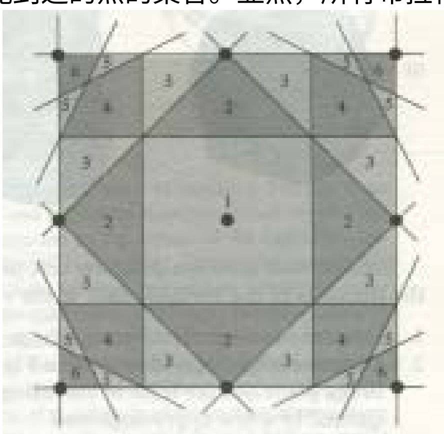
$$\boldsymbol{K}_h\cdot CA=(h_1\boldsymbol{b}_1+h_2\boldsymbol{b}_2+h_3\boldsymbol{b}_3)\cdot(\boldsymbol{a}_1/h_1-\boldsymbol{a}_3/h_3)=0$$

$$\boldsymbol{K}_h\cdot CB=(h_1\boldsymbol{b}_1+h_2\boldsymbol{b}_2+h_3\boldsymbol{b}_3)\cdot(\boldsymbol{a}_2/h_2-\boldsymbol{a}_3/h_3)=0$$

(2) $d_{h_1h_2h_3}=\dfrac{\boldsymbol{a}_1}{h_1}\cdot\dfrac{\boldsymbol{K}_h}{|\boldsymbol{K}_h|}=\dfrac{\boldsymbol{a}_1(h_1\boldsymbol{b}_1+h_2\boldsymbol{b}_2+h_3\boldsymbol{b}_3)}{h_1|\boldsymbol{K}_h|}=\dfrac{2\pi}{|\boldsymbol{K}_h|}$

布里渊区

布里渊区 在固体物理中，各种波的衍射条件是由布里渊区决定的。它是电子能带理论和表示晶体元激发的唯一的构图形式。布里渊区的定义为：作由倒格子原点出发的所有倒格矢 $\boldsymbol{K}_h=h_1\boldsymbol{b}_1+h_2\boldsymbol{b}_2+h_3\boldsymbol{b}_3$ 的垂直平分面，称为布拉格面。为这些平面所完全封闭的包含倒格子原点最小空间就是第一布里渊区。第一布里渊区实际上是倒格子空间的维格纳－赛茨原胞。第二布里渊区是从第一布里渊区出发只穿过一个布拉格面就可以到达的点的集合；第 n 个布里渊区是从第 n–1 个布里渊区出发只穿过一个布拉格面就可以到达的点的集合，第 n 个布里渊区也可以定义为从倒格子原点出发，穿过 n–1 个布拉格面能到达的点的集合。显然，所有布拉格面都是布里渊区边界面。



二维正方布拉伐格子的布里渊区

第 n 个布里渊区的体积等于第一布里渊区的体积，也就是倒格子原胞的体积。这里的倒格子是由晶体的原胞基矢定义的。第 n 个布里渊区在倒格子空间的碎块可以平移适当的倒格矢到第一布里渊区，第 n 个布里渊区所有的碎块平移后正好填满第一布里渊区。也就是说第 n 个布里渊区中的每一个点在第一布里渊区中都有一个唯一的等价点。以二维正方布拉伐格子的布里渊区很容易理解。

典型晶格的倒格子、布里渊区和几何结构因子

例题 4.2　简单立方的第一布里渊区

简单立方正格子空间的基矢为：

$$\begin{cases} \boldsymbol{a}_1 = a\,\boldsymbol{i} \\ \boldsymbol{a}_2 = a\,\boldsymbol{j} \\ \boldsymbol{a}_3 = a\,\boldsymbol{k} \end{cases} \tag{4.3}$$

它的倒格子空间的基矢为：

$$\begin{cases} \boldsymbol{b}_1 = \dfrac{2\pi}{a}\boldsymbol{i} \\ \boldsymbol{b}_2 = \dfrac{2\pi}{a}\boldsymbol{j} \\ \boldsymbol{b}_3 = \dfrac{2\pi}{a}\boldsymbol{k} \end{cases} \tag{4.4}$$

它的第一布里渊区为以倒格子原点为中心，边长为 $2\pi/a$ 的立方体。

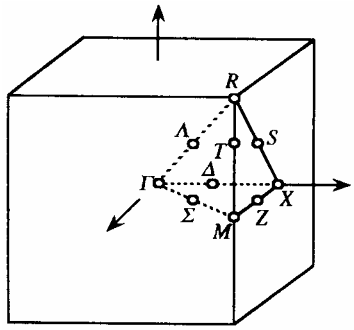


图 3.1 简单立方晶格的第一布里渊区

其中高对称点 Γ、X、R、M 的坐标分别为：$(0,0,0)$、$(0,0,1/2)$、$(0,1/2,1/2)$、$(1/2,1/2,1/2)$。Δ、Λ、Σ、Z、S、T 分别是线段 ΓX 、ΓR 、ΓM 、XM 、RX 和 RM 上的点。

例题 4.3　体心立方的第一布里渊区

体心立方的正格子空间的基矢为：

$$\begin{cases} \boldsymbol{a}_1 = \dfrac{a}{2}(\boldsymbol{i}+\boldsymbol{j}-\boldsymbol{k}) \\ \boldsymbol{a}_2 = \dfrac{a}{2}(\boldsymbol{j}+\boldsymbol{k}-\boldsymbol{i}) \\ \boldsymbol{a}_3 = \dfrac{a}{2}(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{i}-\boldsymbol{j}) \end{cases} \tag{4.5}$$

它的倒格子空间的基矢为：

$$\begin{cases} \boldsymbol{b}_1 = \dfrac{2\pi}{a}(\boldsymbol{i}+\boldsymbol{j}) \\ \boldsymbol{b}_2 = \dfrac{2\pi}{a}(\boldsymbol{j}+\boldsymbol{k}) \\ \boldsymbol{b}_3 = \dfrac{2\pi}{a}(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{i}) \end{cases} \tag{4.6}$$

这恰好是面心立方的基矢，因此体心立方晶格的倒格子为面心立方格子。其第一布里渊区是一个十二面体。

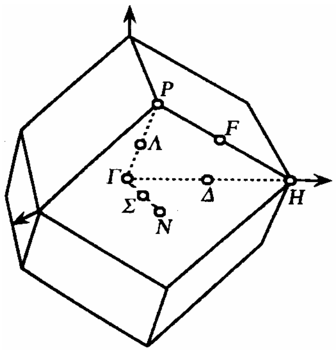


图 3.2 体心立方晶格的第一布里渊区

例题 4.4 面心立方的第一布里渊区

面心立方的正格子空间的基矢为：

$$\begin{cases} \boldsymbol{a}_1 = \dfrac{a}{2}(\boldsymbol{i}+\boldsymbol{j}) \\ \boldsymbol{a}_2 = \dfrac{a}{2}(\boldsymbol{j}+\boldsymbol{k}) \\ \boldsymbol{a}_3 = \dfrac{a}{2}(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{i}) \end{cases} \tag{4.7}$$

它的倒格子空间的基矢为：

$$\begin{cases} \boldsymbol{b}_1 = \dfrac{2\pi}{a}(\boldsymbol{i}+\boldsymbol{j}-\boldsymbol{k}) \\ \boldsymbol{b}_2 = \dfrac{2\pi}{a}(\boldsymbol{j}+\boldsymbol{k}-\boldsymbol{i}) \\ \boldsymbol{b}_3 = \dfrac{2\pi}{a}(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{i}-\boldsymbol{j}) \end{cases} \tag{4.8}$$

这恰好是体心立方的基矢，因此面心立方晶格的倒格子为体心立方格子。其第一布里渊区是一个截角八面体。

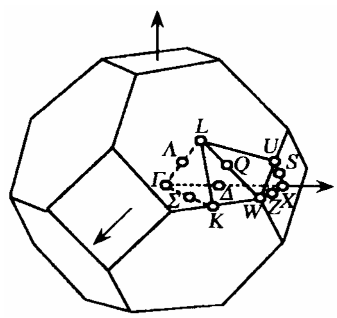


图 3.3 面心立方晶格的第一布里渊区

例题 4.5 简单六角结构的第一布里渊区

简单六角的正格子空间的基矢为：

$$\begin{cases} \boldsymbol{a}_1 = \dfrac{\sqrt{3}}{2}a\boldsymbol{i} + \dfrac{a}{2}\boldsymbol{j} \\ \boldsymbol{a}_2 = -\dfrac{\sqrt{3}}{2}a\boldsymbol{i} + \dfrac{a}{2}\boldsymbol{j} \\ \boldsymbol{a}_3 = c\boldsymbol{k} \end{cases} \tag{4.9}$$

它的倒格子空间的基矢为：

$$\begin{cases} \boldsymbol{b}_1 = \dfrac{2\pi}{\sqrt{3}a}\boldsymbol{i} + \dfrac{2\pi}{a}\boldsymbol{j} \\ \boldsymbol{b}_2 = -\dfrac{2\pi}{\sqrt{3}a}\boldsymbol{i} + \dfrac{2\pi}{a}\boldsymbol{j} \\ \boldsymbol{b}_3 = \dfrac{2\pi}{c}\boldsymbol{k} \end{cases} \tag{4.10}$$

这仍然是简单六角的基矢，因此简单六角晶格的倒格子为简单六角格子。其第一布里渊区是一个的六棱柱。

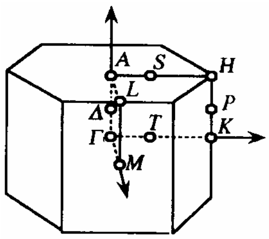


图 3.4 简单六角结构的第一布里渊区

习题

1.3 证明：体心立方晶格的倒格子是面心立方，面心立方的倒格子是体心立方。

1.4 证明：倒格子原胞的体积为 $(2\pi)^3/\Omega$，其中Ω为正格子原胞的体积。

4.1 倒格子矢量为 $\boldsymbol{K}_h = h_1\boldsymbol{b}_1 + h_2\boldsymbol{b}_2 + h_3\boldsymbol{b}_3$，证明布里渊区边界面方程为：

$$2\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{K}_h - |\boldsymbol{K}_h|^2 = 0$$

4.2 计算二维正方格子和二维简单六方晶格的倒格子基矢并作图画出它们的前三个布里渊区。

4.3 写出体心立方第一布里渊区图上点 $\Gamma, H, N, P, \Delta, \Sigma, \Lambda, F$ 的倒格子空间坐标。

第五讲：晶体衍射

X 射线晶体衍射

散射波振幅

衍射条件 布喇格对衍射条件的推导简洁而清楚地表述被格点处点电荷所散射的波相干涉条件。考虑每个原胞中电子密度空间分布所给出的散射强度。因为晶体中电子密度分布具有晶格周期性，因此可以将电子密度函数作傅里叶展开：

$$n(\boldsymbol{r}) = \sum_{h_1 h_2 h_3} n(\boldsymbol{K}_h) \cdot e^{i\boldsymbol{K}_h \cdot \boldsymbol{r}} \tag{5.1}$$

由相距为 $\boldsymbol{r}$ 的体积元散射的射线束之间的位相差因子是 $e^{i(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}')\cdot\boldsymbol{r}}$，入射束和出射束的波矢分别是 $\boldsymbol{k}$ 和 $\boldsymbol{k}'$。从一个体积元散射的波的振幅正比于该处的电子密度。在 $\boldsymbol{k}'$方向上散射波的总振幅 F 为：

$$\begin{aligned} F &= \int dVn(\boldsymbol{r})e^{-i(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}')\cdot\boldsymbol{r}} = \sum_{h_1 h_2 h_3}\int dVn(\boldsymbol{K}_h)e^{i(\boldsymbol{K}_h-\boldsymbol{k}+\boldsymbol{k}')\cdot\boldsymbol{r}} \\ &= \sum_{h_1 h_2 h_3}\int dVn(\boldsymbol{K}_h)e^{i(\boldsymbol{K}_h-\Delta\boldsymbol{k})\cdot\boldsymbol{r}} \end{aligned} \tag{5.2}$$

式中 $\Delta\boldsymbol{k} = \boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}'$ 为散射矢量。当散射矢量等于一个倒格矢 $\boldsymbol{K}_h$ 时，指数的幅角为零，$F = Vn(\boldsymbol{K}_h)$。可以证明当散射矢量同任一倒格矢相差足够大时，F 小到可以忽略。

在不改变入射波粒子能量的弹性散射中，入射束和出射束的频率和波矢的数值不变。$k^2 = k'^2$。因此衍射条件为：

$$2\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{K}_h + \boldsymbol{K}_h^2 = 0 \tag{5.3}$$

这个条件实际上布喇格定律在倒格子空间的表述形式。稍加变换可得：

$$2(2\pi/\lambda)\sin\theta = 2\pi/d_{h_1h_2h_3} \tag{5.4}$$

定义 $\boldsymbol{K}_h$ 的诸整数可能含有一个公因子 n，然而在晶面密勒指数中的公因子 n 已被消去。这样就得布喇格的结果：

$$2d\sin\theta = n\lambda \tag{5.5}$$

单胞的结构因子

在实验上，对于衍射强度问题的研究必须考虑晶体的特殊对称性，因此在讨论衍射问题时，常常采用结晶学中的原胞即单胞。当衍射条件 $\Delta\boldsymbol{k} = \boldsymbol{K}_h$ 被满足时，对于一个由含有 N 个单胞的晶体，散射振幅为：

$$F_s = N\int dVn(\boldsymbol{r})e^{-i\boldsymbol{K}_h\cdot\boldsymbol{r}} = Nf_s \tag{5.6}$$

f_s 称为单胞的结构因子，有时也称为几何结构因子。它定义为在一个单胞体积内的积分。令单胞的一个顶点处 $\boldsymbol{r} = 0$。把电子密度写成同单胞内每个原子 j 相联系的电子密度函数 n_j 的叠加，如果 $\boldsymbol{r}_j$ 是到原子 j 中心的矢量，那末函数 $n_j(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_j)$确定该原子在 $\boldsymbol{r}$ 处的电子密度的贡献。单胞中所有 s 个原子在 $\boldsymbol{r}$ 处的总电子密度为：

$$n(\boldsymbol{r}) = \sum_{j=1}^{s} n_j(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_j) \tag{5.7}$$

因此单胞的结构因子可以写成对单胞中 s 个原子的 s 个积分之和：

$$f_s = \sum_{j=1}^{s}\int dVn_j(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_j)e^{-i\boldsymbol{K}_h\cdot\boldsymbol{r}} = \sum_{j=1}^{s} e^{-i\boldsymbol{K}_h\cdot\boldsymbol{r}_j}\int dVn_j(\rho)e^{-i\boldsymbol{K}_h\cdot\rho} \tag{5.8}$$

其中 $\rho = \boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_j$，现在定义原子形状因子 f_j：

$$f_j = \int dVn_j(\rho)e^{-i\boldsymbol{K}_h\cdot\rho} \tag{5.9}$$

积分遍及整个空间，这基本上是原子的特性。

考虑到原子形状因子，这样单胞的结构因子就变为：

$$f_s=\sum_{j=1}^{s} f_j e^{-i\,\boldsymbol{K}_h\cdot\boldsymbol{r}_j} \tag{5.10}$$

显然单胞的结构因子也与散射矢量 $\Delta\boldsymbol{k}=\boldsymbol{K}_h$ 有关，这是由于衍射加强的条件随所考虑的晶面族而定。由此将单胞的结构因子表示为对晶面族的依赖关系更有意义。对应于晶面族 (hkl) 的反射，单胞的结构因子用 F_{hkl} 表示。由于： $\boldsymbol{K}_h=n\left(h\,\boldsymbol{b}_1+k\boldsymbol{b}_2+l\boldsymbol{b}_3\right)=H\boldsymbol{b}_1+K\boldsymbol{b}_2+L\boldsymbol{b}_3$，因此

$$\boldsymbol{K}_h\cdot\boldsymbol{r}_j=n\left(h\,\boldsymbol{b}_1+k\boldsymbol{b}_2+l\boldsymbol{b}_3\right)\cdot\left(x_j\,\boldsymbol{a}_1+y_j\,\boldsymbol{a}_2+z_j\,\boldsymbol{a}_3\right)=2\pi\left(x_jH+y_jK+z_jL\right) \tag{5.11}$$

于是：

$$F_{hkl}=f_s=\sum_{j=1}^{s} f_j e^{-i2\pi\left(x_jH+y_jK+z_jL\right)} \tag{5.12}$$

单胞的结构因子不必为实数，但是衍射强度 I_{hkl} 正比于 F_{hkl} 的模的平方 $F_{hkl}F_{hkl}^{*}$ 必定为实数。单胞的结构因子实际上是单胞内所有原子的散射波，在所考虑的方向上的振幅与一个电子的散射波的振幅之比。

原子形状因子

如果电子密度函数是球面对称的，则上式可以简化，将自变量由 ρ 改为 $\boldsymbol{r}$，为此引入径向分布函数：

$$U(r)=4\pi r^2 n(r) \tag{5.13}$$

于是就表示电子在半径为 r 到 $r+dr$ 的球壳内的几率，如果取 $\Delta\boldsymbol{k}$ 为极轴的极坐标，则：

$$\boldsymbol{K}_h\cdot\boldsymbol{r}=K_h r\cos\varphi \tag{5.14}$$

$$dV=2\pi r^2\sin\varphi\ \ d\varphi\,dr \tag{5.15}$$

$$f_j=\frac{1}{4\pi}\int_0^{\infty}\int_0^{\pi}U(r)e^{-iK_h r\cos\varphi}2\pi\sin\varphi\,d\varphi\,dr=4\pi\int_0^{\infty}n(r)r^2\frac{\sin K_h r}{K_h r}dr \tag{5.16}$$

由此可见，原子形状因子和散射波矢 $\Delta\boldsymbol{k}=\boldsymbol{K}_h$ 有关，在 $\Delta k\cdot r=K_h\cdot r\to 0$ 的特殊情况下，$\dfrac{\sin K_h r}{K_h r}=1$，由此可得

$$f_j=4\pi\int_0^{\infty}n(r)r^2dr=Z \tag{5.17}$$

即等于原子中电子的数目。所以原子形状因子实际上是原子内所有电子的散射波的振幅的叠加与一个电子的散射波振幅之比。由于电子数目和分布不同，不同原子的原子形状因子不同。原子散射因子同时与散射波矢有关。

例题 5.1 求体心立方、面心立方和金刚石结构的几何结构因子及消光条件。

在结晶学中，**体心立方**结构的单胞中包含两个原子，其坐标为：

$$0,0,0,\qquad \frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$$

晶体由同一种原子组成，原子散射因子 f_j 相同，体心立方的几何结构因子为：

$$F_{hkl}=f\left[1+e^{-in\pi(h+k+l)}\right]=\left[1+\cos n\pi\left(h+k+l\right)-i\sin n\pi\left(h+k+l\right)\right]$$

晶面族(hkl)的衍射强度为：$I_{hkl}\propto F_{hkl}^2=f^2\left[1+\cos n\pi\left(h+k+l\right)\right]^2+f^2\sin^2 n\pi\left(h+k+l\right)$

因此，对于体心立方结构晶体，衍射指数之和 $n(h+k+l)$为奇数的衍射消失。

面心立方的正格子空间的基矢为：

$$\begin{cases}\boldsymbol{a}_1=\dfrac{a}{2}\left(\boldsymbol{i}+\boldsymbol{j}\right)\\ \boldsymbol{a}_2=\dfrac{a}{2}\left(\boldsymbol{j}+\boldsymbol{k}\right)\\ \boldsymbol{a}_3=\dfrac{a}{2}\left(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{i}\right)\end{cases}$$

它的倒格子空间的基矢为：

$$\begin{cases} \boldsymbol{b}_1 = \dfrac{2\pi}{a}(\boldsymbol{i}+\boldsymbol{j}-\boldsymbol{k}) \\ \boldsymbol{b}_2 = \dfrac{2\pi}{a}(\boldsymbol{j}+\boldsymbol{k}-\boldsymbol{i}) \\ \boldsymbol{b}_3 = \dfrac{2\pi}{a}(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{i}-\boldsymbol{j}) \end{cases}$$

在结晶学中，面心立方结构的单胞包含 4 个原子，其坐标为：

$$0,0,0,\quad \frac{1}{2},\frac{1}{2},0,\quad \frac{1}{2},0,\frac{1}{2},\quad 0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}$$

晶体由同一种原子组成，原子散射因子 f_j 相同，面心立方的几何结构因子为：

$$F_{hkl} = f\left\{1+\exp\left[-i\pi n(h+k)\right]+\exp\left[-i\pi n(k+l)\right]+\exp\left[-i\pi n(l+h)\right]\right\}$$

$$= f\left\{1+\cos n\pi(h+k)+\cos n\pi(k+l)+\cos n\pi(l+h)-i\left[\sin n\pi(h+k)+\sin n\pi(k+l)+\sin n\pi(l+h)\right]\right\}$$

晶面族(hkl)的衍射强度为：

$$I_{hkl} \propto F_{hkl}^2 = f^2\left[1+\cos n\pi(h+k)+\cos n\pi(k+l)+\cos n\pi(l+h)\right]^2$$

$$+f^2\left[\sin n\pi(h+k)+\sin n\pi(k+l)+\sin n\pi(l+h)\right]^2$$

因此对于衍射面指数中，部分为偶数（包括零），部分为奇数的衍射消失。

金刚石结构的布拉伐格子是面心立方晶格。面心立方的正格子空间的基矢为：

$$\begin{cases} \boldsymbol{a}_1 = \dfrac{a}{2}(\boldsymbol{i}+\boldsymbol{j}) \\ \boldsymbol{a}_2 = \dfrac{a}{2}(\boldsymbol{j}+\boldsymbol{k}) \\ \boldsymbol{a}_3 = \dfrac{a}{2}(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{i}) \end{cases}$$

它的倒格子空间的基矢为：

$$\begin{cases} \boldsymbol{b}_1 = \dfrac{2\pi}{a}(\boldsymbol{i}+\boldsymbol{j}-\boldsymbol{k}) \\ \boldsymbol{b}_2 = \dfrac{2\pi}{a}(\boldsymbol{j}+\boldsymbol{k}-\boldsymbol{i}) \\ \boldsymbol{b}_3 = \dfrac{2\pi}{a}(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{i}-\boldsymbol{j}) \end{cases}$$

这恰好是体心立方的基矢，因此面心立方晶格的倒格子为体心立方格子。

金刚石晶体单胞中包含 8 个碳原子，它们的坐标为：

$$0,0,0,\quad \frac{1}{2},\frac{1}{2},0,\quad \frac{1}{2},0,\frac{1}{2},\quad 0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}$$

$$\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4},\quad \frac{3}{4},\frac{3}{4},\frac{1}{4},\quad \frac{3}{4},\frac{1}{4},\frac{3}{4},\quad \frac{1}{4},\frac{3}{4},\frac{3}{4}$$

这 8 个原子的散射因子 f_j 都相同，将上列 8 组坐标值代入，可得几何结构因子：

$$F_{hkl} = f\left\{1+\exp\left[-i\pi n(h+k)\right]+\exp\left[-i\pi n(k+l)\right]+\exp\left[-i\pi n(l+h)\right]\right\}$$

$$+f\exp\left[-i\pi\frac{n}{2}(h+k+l)\right]\left\{1+\exp\left[-i\pi n(h+k)\right]+\exp\left[-i\pi n(k+l)\right]+\exp\left[-i\pi n(l+h)\right]\right\}$$

$$= f\left\{1+\exp\left[-i\pi\frac{n}{2}(h+k+l)\right]\right\}\left\{1+\exp\left[-i\pi n(h+k)\right]+\exp\left[-i\pi n(k+l)\right]+\exp\left[-i\pi n(l+h)\right]\right\}$$

$$= f\left\{1+\cos\frac{n\pi}{2}(h+k+l)-i\sin\frac{n\pi}{2}(h+k+l)\right\}\left\{1+\cos n\pi(h+k)+\cos n\pi(k+l)+\cos n\pi(l+h)\right.$$

$$\left.-i\left[\sin n\pi(h+k)+\sin n\pi(k+l)+\sin n\pi(l+h)\right]\right\}$$

晶面族(hkl)的衍射强度为：

$$I_{hkl} \propto F_{hkl}^2 = I_{hkl}^{fcc}\left\{\left[1+\cos\frac{n\pi}{2}(h+k+l)\right]^2+\sin^2\frac{n\pi}{2}(h+k+l)\right\}$$

衍射强度不为零的条件为：(1) 衍射面的指数 nh, nk, nl 都是奇数；(2) 衍射面指数 nh, nk, nl 都是偶数（包括零），且 $n(h+k+l)/2$ 也是偶数。如果晶面的衍射面指数不满足以上两个条件，则这些面的衍射消失。对于金刚石结构的晶体，在劳厄衍射照片上不可能找到如(321)、(221)等面的一级衍射斑点，也不可能找到如(442)这样的衍射斑点。

晶体结构的实验衍射方法

布喇格定律要求θ 和 λ 相匹配：以一个任意角入射在三维晶体上的波长为λ的单色 X 射线一般不会被反射。为了满足布喇格定律，就必须对波长扫描或者作角度扫描。

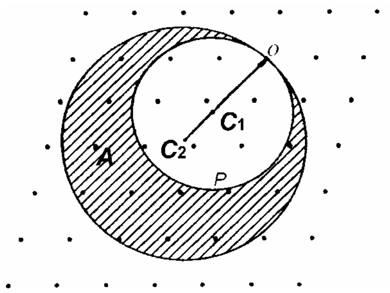


图 3.5 Ewald 球和劳厄法示意图

Ewald 球 引入 Ewald 球的概念，很容易确定出射波矢，有助于理解 X 射线衍射。在 k 空间中，如图 3.5 所示，让入射波矢 $\boldsymbol{k}$ 的端点 O 落在任一倒格点上，以其起点 C_1 为球心，$C_1O = 2\pi/\lambda_1$ 为半径作球，称为 Ewald 球 1，如果某一个倒格点 P 恰好在 Ewald 球 1 面上，则两个倒格点 O, P 之间的矢量为倒格矢，则 $C_1P = 2\pi/\lambda_1$ 即为出射波矢。因为 $\Delta\boldsymbol{k} = \boldsymbol{K}_h$，在 C_1P 的延长方向可以观测到衍射峰。同样让相同方向的入射波矢 k_2 的端点落在同一倒格点 O 上，以其起点为球心，$C_2O = 2\pi/\lambda_2$ 为半径作球，称为 Ewald 球 2，如果某一个倒格点恰好在 Ewald 球 2 面上，则两个倒格点之间的矢量为倒格矢，则 $C_2P = 2\pi/\lambda_2$ 即为出射波矢。在的延长方向可以观测到衍射峰。

思考题：如果 $k_1 < k < k_2$，如何确定衍射波矢的方向？

劳厄方法 一个单晶固定安置在一束连续波长的 X 射线或中子辐射束中，晶体选择满足布喇格定律波长 λ 的射线束反射，衍射图样是一组组亮斑点，图样显示晶体的对称性：如果晶体有一个平行于射线束的 4 重对称轴，那末劳厄图样将显示 4 重对称性。劳厄方法广泛用于固体实验中的晶体定向。

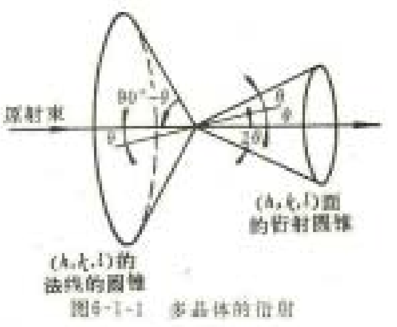
相对于入射 X 射线的方向，晶体取向固定，采用波长在 λ_1 和 λ_2 之间的连续波长的 X 射线。此时 Ewald 球扩展成在半径分别为 $C_1O = 2\pi/\lambda_1$ 和 $C_2O = 2\pi/\lambda_2$ 的两个球之间的区域。对于此区域内（包括两个球面上）的所有的倒格点都对于一个出射波矢，在这些出射波矢的方向上可以观测到相应的衍射峰。

旋转晶体法 单晶围绕一个固定的轴在单色 X 射线束中旋转，改变 θ 角使不同的原子面满足布喇格定律处于反射位置，底片安装在与旋转晶体架同轴的一个圆柱筒中。用滤波片或另一块晶体反射的方法，使入射的 X 射线束单色化，在旋转过程中，当 θ 角的数值满足布喇格方程时，入射 X 射线束就从衍射晶面反射。

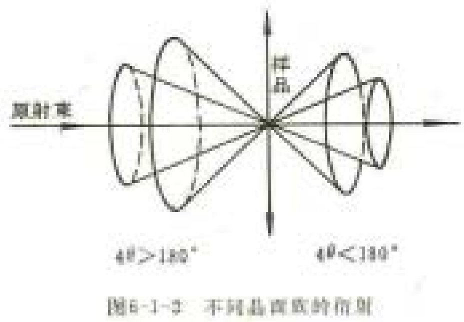
德拜方法 德拜方法也称为粉末方法。入射单色 X 射线束照射装在一个薄壁毛细管中的细粉末样品或细晶粒多晶样品上。微晶取向的分布近于连续。如果微晶的取向是使其晶面同 X 射线束之间的入射角θ恰好满足布喇格方程，那末就会有衍射从该微晶射出。衍射线沿着以原入射线为轴的圆锥

面的母线从样品射出。母线同原入射线的方向成 2θ 角，θ是布喇格角。圆锥同底片相截，形成一系列的同心环。

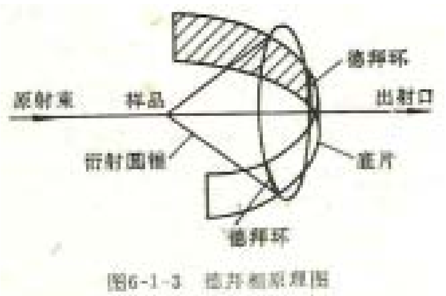
多晶体的衍射



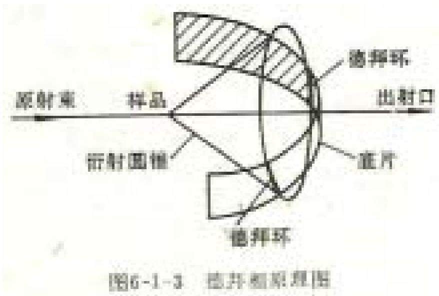
不同晶面族的衍射



德拜相原理图



德拜相底片



衍射环与衍射角的对应关系



PDF 卡片

1942 年美国材料试验协会出版了一套卡片，约 1300 张，通常称为 ASTM 卡片，对已经研究清楚材料的晶体学性质按标准格式制成卡片，逐年增减和修改。1969 年改由粉末衍射标准联合委员会 (JCPDS) 负责卡片的编辑出版，改称 PDF 卡片。到 1977 年为止，已有 4 万余张卡片，其中无机物 3 万余张。每张卡片的第 4 栏标明材料晶系、空间群、晶格常数等。下面选几张卡片：

PDF # 851326, Wavelength = 1.54060 (A)

85-1326 Quality: C

CAS Number:

Molecular Weight: 63.55
Volume[CD]: 47.24
Dx: 8.935 Dm: 8.960

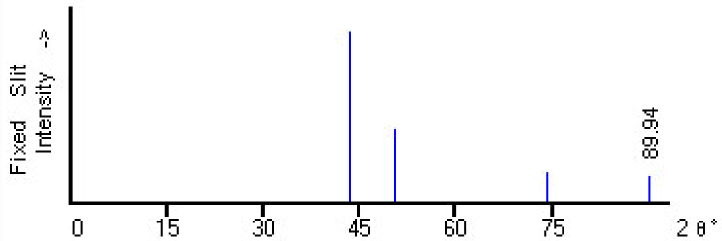
Sys: Cubic
Lattice: Face-centered
S.G.: Fm3m (225)
Cell Parameters:
a 3.615 b c
α β γ

I/Icor: 8.86
Rad: CuKa1
Lambda: 1.54060
Filter:
d-sp: calculated

ICSD # : 064699

Mineral Name:
Copper

Cu
Copper
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)
Ref: Swanson, H.E., Tatge, E., Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, 359, 1 (1953)



2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l
43.317	999	1	1	1	74.126	171	2	2	0					
50.449	427	2	0	0	89.938	156	3	1	1					

PDF # 820232, Wavelength = 1.54060 (A)

82-0232 Quality: C

CAS Number:

Molecular Weight: 135.98
Volume[CD]: 233.03
Dx: 3.876 Dm:

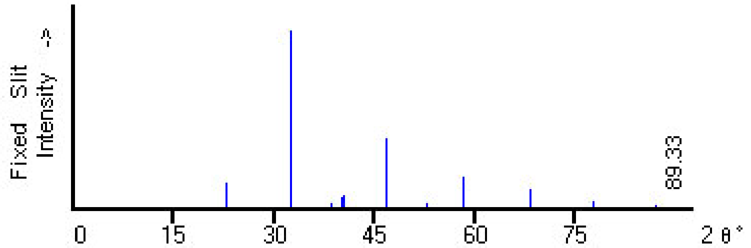
Sys: Orthorhombic
Lattice: Primitive
S.G.: Pbnm (62)
Cell Parameters:
a 5.475 b 5.486 c 7.757
α β γ

I/Icor: 2.37
Rad: CuKa1
Lambda: 1.54060
Filter:
d-sp: calculated

ICSD # : 074216

Mineral Name:
Perovskite, syn

Ca Ti O3
Calcium Titanium Oxide
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)
Ref: Liu, X., Liebermann, R.C., Phys. Chem. Miner., 20, 171 (1993)



2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l
19.832	1	1	0	1	52.735	24	1	1	4	72.029	4	3	2	3
22.930	139	0	0	2	52.735	24	2	2	2	73.137	4	0	0	6
22.930	139	1	1	0	54.137	3	1	3	1	73.137	4	1	3	4
25.675	3	1	1	1	54.229	2	3	1	1	74.388	1	3	3	1
32.636	999	1	1	2	58.217	177	1	3	2	75.481	1	1	4	2
32.636	999	2	0	0	58.217	177	2	0	4	75.625	1	4	1	2
34.657	1	0	2	1	58.305	152	3	1	2	77.811	38	1	1	6
36.611	10	1	2	0	60.842	2	1	2	4	77.811	38	3	3	2
36.611	10	2	1	0	60.842	2	3	2	0	78.989	1	2	4	1
38.469	28	1	0	3	62.208	2	2	3	1	78.989	1	2	2	5
38.469	28	2	1	1	62.208	2	3	2	1	80.183	1	2	3	4
40.233	66	0	2	2	64.652	1	1	3	3	80.183	1	3	2	4
40.291	69	2	0	2	64.652	1	1	1	5	81.330	2	3	0	5
41.968	2	1	1	3	65.925	1	2	3	2	81.330	2	4	1	3
43.628	9	1	2	2	65.925	1	3	2	2	82.418	2	2	4	2
43.628	9	2	1	2	68.380	108	0	4	0	82.418	2	2	0	6
46.848	393	0	0	4	68.380	108	2	2	4	83.605	1	3	3	3
46.848	393	2	2	0	69.546	1	0	4	1	83.605	1	3	1	5
48.331	3	0	2	3	69.546	1	0	2	5	84.672	1	1	2	6
48.331	3	2	2	1	70.757	1	1	4	0	84.672	1	2	1	6
51.393	5	2	1	3	70.905	1	4	1	0	86.923	15	0	4	4
51.393	5	3	0	1	72.029	4	2	1	5	87.073	14	4	0	4

PDF # 831728, Wavelength = 1.54060 (A)

83-1728 Quality: C

CAS Number:

Molecular Weight: 58.44
Volume[CD]: 162.17
Dx: 2.394 Dm:

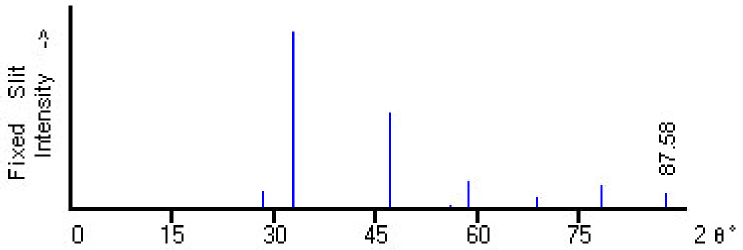
Sys: Cubic
Lattice: Face-centered
S.G.: Fm3m (225)
Cell Parameters:
a 5.453 b c
α β γ

I/Icor: 4.59
Rad: CuKa1
Lambda: 1.54060
Filter:
d-sp: calculated

ICSD # : 100633

Non-Ambient Pressure

Na Cl
Sodium Chloride
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)
Ref: Finger, L.W., King, H., Am. Mineral., 63, 337 (1978)



2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l
28.323	94	1	1	1	55.872	18	3	1	1	76.008	8	3	3	1
32.820	999	2	0	0	58.592	151	2	2	2	78.353	136	4	2	0
47.097	543	2	2	0	68.806	57	4	0	0	87.577	89	4	2	2

PDF # 860477, Wavelength = 1.54060 (A)

86-0477 Quality: C

CAS Number:

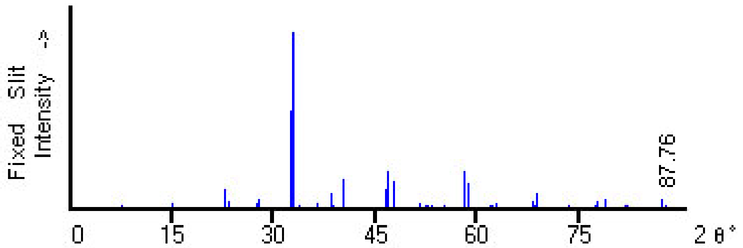
Molecular Weight: 666.20
Volume[CD]: 173.24
Dx: 6.386 Dm:

Sys: Orthorhombic
Lattice: Primitive
S.G.: Pmmm (47)
Cell Parameters:
a 3.817 b 3.884 c 11.68
α β γ

I/Icor: 4.19
Rad: CuKa1
Lambda: 1.54060
Filter:
d-sp: calculated

ICSD # : 081175

Y Ba2 Cu3 O7
Yttrium Barium Copper Oxide
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)
Ref: Chryssikos, G.D et al., Physica C: Superconductivity, 254, 44 (1995)



2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l
7.562	20	0	0	1	46.612	106	0	0	6	60.315	3	0	1	7
15.157	26	0	0	2	46.732	211	0	2	0	60.498	5	1	0	7
22.875	105	0	0	3	47.598	149	2	0	0	62.095	21	0	2	5
22.875	105	0	1	0	48.269	1	2	0	1	62.299	16	1	2	4
23.280	38	1	0	0	49.411	2	0	2	2	62.812	28	2	0	5
24.125	6	0	1	1	50.242	2	2	0	2	62.812	28	2	1	4
24.511	2	1	0	1	51.499	33	1	1	5	63.677	1	0	0	8
27.555	32	0	1	2	52.535	14	0	1	6	65.556	11	1	1	7
27.896	54	1	0	2	52.617	15	0	2	3	67.258	1	1	2	5
30.587	6	0	0	4	52.734	14	1	0	6	67.774	3	2	1	5
32.533	545	0	1	3	52.843	12	1	2	0	68.140	44	0	2	6
32.827	999	1	0	3	53.439	20	2	1	0	68.606	18	0	1	8
32.827	999	1	1	0	53.439	20	1	2	1	68.823	66	1	0	8
33.774	14	1	1	1	54.057	1	2	1	1	68.823	66	2	0	6
36.375	25	1	1	2	54.979	9	0	0	7	68.916	82	2	2	0
38.502	85	0	0	5	55.305	12	1	2	2	71.037	1	2	2	2
38.502	85	0	1	4	55.882	7	2	1	2	72.807	3	0	0	9
38.791	22	1	0	4	56.888	1	0	2	4	73.086	6	1	2	6
40.389	161	1	1	3	57.644	2	2	0	4	73.584	12	2	1	6
45.256	3	0	1	5	58.206	184	1	1	6	73.584	12	2	2	3
45.509	5	1	0	5	58.283	213	1	2	3	74.500	2	3	0	0
45.509	5	1	1	4	58.841	147	2	1	3	74.972	6	0	2	7

习题

5.1 倒格子矢量为 $\boldsymbol{K}_h = h_1\boldsymbol{b}_1 + h_2\boldsymbol{b}_2 + h_3\boldsymbol{b}_3$，证明布里渊区边界方程：

$$2\,\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{K}_h - \left|\boldsymbol{K}_h\right|^2 = 0$$

就是波在晶体中$(h_1h_2h_3)$ 晶面族上发生全反射的布喇格方程。

5.2 讨论 KCl 晶体的几何结构因子及消光条件。提示，K^+和Cl^-有相同的电子壳层结构和相同的原子形状因子。

5.3 证明对立方晶系进行 X 射线粉末衍射照相时，如果衍射面指数为 $(H\,K\,L)$，出现的衍射线 $G = H^2 + K^2 + L^2$ 的值如下：

简单立方： 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 11, 12, • • •
体心立方： 2, 4, 6, 8, 10, 12, • • •
面心立方： 3, 4, 8, 11, 12, • • •
金刚石： 3, 8, 11, • • •

5.4 原子氢的形状因子。对于基态的氢原子，（电子）数目密度是

$$n(r) = \left(\pi a_0^3\right)^{-1}\exp\left(-2r/a_0\right)$$

此处 a_0 是玻尔半径。证明形状因子是

$$f_{K_h} = 16/\left(4 + K_h^2 a_0^2\right)^2。$$

第六讲： 晶体的宏观对称性

晶体中的基本宏观对称操作

E 是不变操作。

C_n 正当转动（$|A|=1$）对称操作。由于晶体周期性的限制，转角只能是 $2\pi/n$; $n=1,2,3,4,6$，显然 $C_1=E$， $n=2,3,4,6$ 的转轴分别称为二度、三度、四度、六度转轴。

i 对原点的反演。$\bar{1}$、$\bar{2}$、$\bar{3}$、$\bar{4}$、$\bar{6}$ 表示相应的转动加中心反演。晶体宏观对称性只可能有 $1,2,3,4,6$ 和 $\bar{1}$、$\bar{2}$、$\bar{3}$、$\bar{4}$、$\bar{6}$ 10 种对称素组成。

C_n 只有五个取值的证明

n 只有五个取值的证明如下。设想有转角为 θ 的旋转对称操作，画出布拉伐格子中垂直转轴的晶面，在这个晶面内选取基矢 $\boldsymbol{a}_1$ 和 $\boldsymbol{a}_2$，晶面内所有布拉伐格点都可以表示为 $l_1\boldsymbol{a}_1 + l_2\boldsymbol{a}_2$。

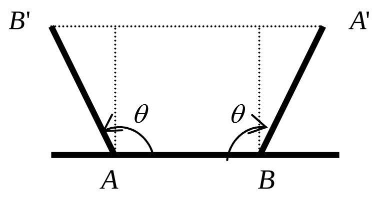


图 6.1 转动对称操作

称位于原点的格点为 A，由它画出 $\boldsymbol{a}_1$ 达到的格点为 B，如果绕 A 转 θ 角，则将使 B 格点转到 B' 位置，由于转动不改变格子，在 B'处必定原来就有一个格点，因为 B 和 A 完全等价，所有旋转同样可以绕 B 进行，设想绕 B 转 $-\theta$ 角，这将使 A 格点转到 A'的位置，同样 A'处原来也必定有一个格点。由于 $ABA'B'$组成等腰梯形，因此 $B'A' = nAB$ ，即 $a_1 + 2a\cos(\pi-\theta) = na_1$，则

$$n = (1-2\cos\theta) \tag{4.1}$$

因为 $\cos\theta$ 必须在 1 到–1 之间，n 必须为整数，只能取-1, 0, 1, 2, 3 五个值，相应地

$$\theta = 0°, 60°, 90°, 120°, 180° \tag{4.2}$$

因此晶体的宏观对称操作只能是旋转以上五种角度，其转轴分别称为 1, 6, 4, 3, 2 重旋转对称轴。

其他对称操作

i 对原点的反演。

σ 镜象反映。

S_n 非正当转动 $2\pi/n$，$n=2,3,4,6$。这是转动 C_n 和垂直于转动轴平面镜象反映的组合操作；$S_1=\sigma$，$S_2=i$。

σ_h 对水平面的反映。水平面垂直于对称度最高的转轴。

σ_v 对垂直平面的反映。平面通过对称轴。

σ_d 对于一个平分角平面的反映。这个平面包含对称轴并平分两个垂直于对称轴的二度轴的夹角，显然，σ_d 是一种特殊的 σ_v。

操作的矩阵表示

以上所考虑的对称操作都是保持两点距离不变的正交变换。研究晶体的宏观对称性正是考查物体在正交变换下的不变性。在三维情况下，正交变换可以写成

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \tag{4.3}$$

$\{a_{ij}\}$是行列式绝对值等于 1 的正交矩阵。

空间转动矩阵的行列式等于 1

例如绕 z 轴转 θ 角的正交矩阵为

$$\begin{pmatrix} \cos\theta & -\sin\theta & 0 \\ \sin\theta & \cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

中心反演矩阵的行列式等于 -1

空间转动加中心反演时，矩阵的行列式等于-1。中心反演 (x,y,z) → $(-x,-y,-z)$ 的正交矩阵为

$$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

不动也是一个操作

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

对称操作

如果一个物体在某一正交变换下不变，我们称这个变换为物体的一个对称操作。

立方体的对称性

绕每个立方轴转动$\pi/2$、π、 $3\pi/2$ 的三个对称操作，三个立方轴共 9 个对称操作。

绕面对角线转动 π，6 条不同的对角线，共有 6 个对称操作。

绕体对角线转动 $2\pi/3$、$4\pi/3$，4 条不同的对角线，共有 8 个对称操作。

以上 23 个对称操作加上不动，共 24 个对称操作。每一个操作加上中心反演组成立方体所有的 48 个对称操作。O_h

正四面体的对称性

绕立方轴转动 $\pi/2$、$3\pi/2$ 不再是对称操作，保留了绕立方轴转动 π 的对称操作，三个立方轴共 3 个对称操作。

绕面对角线转动 π 不再是对称操作。

绕体对角线转动 $2\pi/3$、$4\pi/3$ ，4 条不同的对角线，共有 8 个对称操作。

以上 11 个对称操作加上不动，共 12 个对称操作。

上述保留下来的 12 个转动加上中心反演不再是对称操作。

仔细分析发现，去掉的 12 个转动操作加上中心反演也是正四面体的对称操作。就是说，立方体含中心反演的 24 个对称操作中，正四面体保留了其中的 12 个。

总之，正四面体有 24 个对称操作。T_d

正六角柱的对称操作

绕 6 度轴转动$\pi/3$、$2\pi/3$、π、$4\pi/3$、$5\pi/3$ 共 5 个对称操作。

绕对棱中心连线转动π，共 3 个对称操作。

绕相对面中心连线转动π ，共 3 个对称操作。

加上不动共 12 个对称操作。

每一个操作加上中心反演仍然是对称操作，这样就得到 24 个对称操作。D_{6h}

例题 6.1

证明具有立方对称性的晶体，其介电性可以归结为一个标量介电常数。

解：

$$\begin{pmatrix} D_x \\ D_y \\ D_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{yx} & \varepsilon_{yy} & \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} & \varepsilon_{zy} & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix}$$

选取 x, y, z 沿立方晶体的三个立方轴方向。如果将电场 $\boldsymbol{E}$ 和晶体同时转动，电位移矢量 $\boldsymbol{D}$ 也将作相同的转动，以 $\boldsymbol{D}$’表示转动后的矢量。设 $\boldsymbol{E}$ 沿 y 轴，则

$$\begin{pmatrix} D_x \\ D_y \\ D_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{yx} & \varepsilon_{yy} & \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} & \varepsilon_{zy} & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ E \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xy} E \\ \varepsilon_{yy} E \\ \varepsilon_{zy} E \end{pmatrix}$$

将电场和晶体同时绕 y 轴转动 $\pi/2$，使 z 轴转动到 x 轴，x 轴转动到 $-z$ 轴，电位移矢量 $\boldsymbol{D}$ 将作相同的转动，因此

$$\begin{pmatrix} D_x' \\ D_y' \\ D_z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -D_z \\ D_y \\ D_x \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\varepsilon_{zy} E \\ \varepsilon_{yy} E \\ \varepsilon_{xy} E \end{pmatrix}$$

由于转动以电场为轴，电场没有改变，同时上述转动对立方晶体是对称操作，转动前后电位移矢量不变。

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{xy} E \\ \varepsilon_{yy} E \\ \varepsilon_{zy} E \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\varepsilon_{zy} E \\ \varepsilon_{yy} E \\ \varepsilon_{xy} E \end{pmatrix}$$

因此

$$\varepsilon_{xy} = -\varepsilon_{zy} \qquad \varepsilon_{zy} = \varepsilon_{xy}\text{，}$$

$$\varepsilon_{zy} = -\varepsilon_{zy} = 0 \qquad \varepsilon_{xy} = 0$$

如果将电场和晶体同时绕 z 轴转动 $\pi/2$，同理可得：

$$\varepsilon_{xz} = \varepsilon_{yz} = 0$$

如果将电场和晶体同时绕 x 轴转动 $\pi/2$，同理可得：

$$\varepsilon_{yx} = \varepsilon_{zx} = 0$$

因此矩阵

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{yx} & \varepsilon_{yy} & \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} & \varepsilon_{zy} & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix}$$

如果选取电场沿[111]方向，则

$$\begin{pmatrix} D_x \\ D_y \\ D_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{3}} E \\ \frac{1}{\sqrt{3}} E \\ \frac{1}{\sqrt{3}} E \end{pmatrix}$$

将电场和晶体同时绕[111]转动 $2\pi/3$，使 z 轴转动到 x 轴，x 轴转动到 y 轴，y 轴转动到 z 轴，电位移矢量 $\boldsymbol{D}$ 将作相同的转动，因此

$$\begin{pmatrix} D_x' \\ D_y' \\ D_z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} D_z \\ D_x \\ D_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{zz} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{xx} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{yy} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{3}} E \\ \frac{1}{\sqrt{3}} E \\ \frac{1}{\sqrt{3}} E \end{pmatrix}$$

由于转动以电场为轴，电场没有改变，同时上述转动对立方晶体是对称操作，转动前后电位移矢量不变。因此

$$\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \varepsilon_{zz} = \varepsilon_0$$

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{yx} & \varepsilon_{yy} & \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} & \varepsilon_{zy} & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix} = \varepsilon_0$$

晶体中 32 点群

群的定义

凡是满足下面几个条件的元素集合或操作集合均称为群，常用 G 表示。如果 $A_1, A_2, \cdots$ 等表示群 G 中所包含的元素或操作，即 $A_i \in G,\ \ i = 1, 2, \cdots$，或集合 $\{A_i\}$ 必须满足下述条件：

(1) 群中任何一对操作或元素 A_i 与 A_j 的乘积 A_k 是唯一的和单值的， A_k 仍是集合中的一个操作或元素，

$$A_iA_j = A_k,\quad i = j \text{ 或 } i \ne j。\tag{4.4}$$

(2) 群中的元素集合一定要包含不变元素（或操作），常以 E 表示， $E \in G$ ，E 具有下列特性：

$$EA_i = A_iE = A_i，\tag{4.5}$$

其中 $A_i \in G$ 是群 G 中的任何一个元素。

(3) 任何三个元素（或操作）的乘积满足组合定则

$$\left(A_iA_j\right)A_k = A_i\left(A_jA_k\right)\tag{4.6}$$

(4) 如果群中包含元素 A_i ，也一定包含 A_i 的逆元素 A_i^{-1}，

$$A_iA_i^{-1} = A_i^{-1}A_i = E。\tag{4.7}$$

条件 (1) 所得的乘积 A_k 与 A_i 及 A_j 的次序有关， $A_iA_j = A_k$ 意味着 A_j ， A_i 依次作用的结果与 A_k 作用结果相同，如果 $A_iA_j = A_jA_i$ ，则元素 A_i 与 A_j 是对易的。在一般情况下，群中的任何两个元素 A_i 与 A_j 不一定对易。

如果群 G 的元素（或操作）的个数是有限的，这个群称为有限群。

点群

如果不计入平移对称性，可以证明上面所介绍的这些对称操作可以组成 32 个不同的对称性群。由于群中所包含的对称操作都可以看作是环绕某一点而进行的，通常把这些对称性群叫做点群。以区别于包含平移操作的空间群。下面将对 32 个点群分别加以介绍。

生群元

生群元　为了更好地讨论 32 个点群，首先介绍生群元的概念。如果一个群的元素可以用某几个群元及其幂的不同乘积的表示，则这几个元素称为该群的生群元。

32 个点群　下面在每个群元后标出经该操作作用后坐标为 (x,y,z) 的点的新坐标，在前面的 27 个点群中，取 x 轴为主转动轴。

（一）轴转动群：C_n， $n = 1,2,3,4,6$。

(1) C_1 这是对称性最低的群，只包含一个不变元素。

$E(x,y,z)$

(2) C_2 生群元是绕 x 轴转 π 角的操作，用 δ_{2x} 表示，因为 $\delta_{2x}^2 = E$ ，这个群包含 2 个元素，即

$\delta_{2x}(x,\bar{y},\bar{z})$， $\delta_{2x}^2 = E(x,y,z)$

其中 $\bar{y},\bar{z}$ 代表 $(-y),(-z)$，下同。

(3) C_3 生群元是绕 x 轴转 $2\pi/3$ 角的操作，用 δ_{3x} 表示，这个群包含 3 个元素：$\delta_{3x},\delta_{3x}^2,\delta_{3x}^3 = E$，

$\delta_{3x}\left(x,-\frac{1}{2}y-\frac{\sqrt{3}}{2}z,\frac{\sqrt{3}}{2}y-\frac{1}{2}z\right)$， $\delta_{3x}^2\left(x,-\frac{1}{2}y+\frac{\sqrt{3}}{2}z,-\frac{\sqrt{3}}{2}y-\frac{1}{2}z\right)$， $\delta_{3x}^3 = E(x,y,z)$

(4) C_4 生群元是绕 x 轴转 $\pi/2$ 角的操作，用 δ_{4x} 表示，这个群包含 4 个元素：

$\delta_{4x}(x,\bar{z},y)$， $\delta_{4x}^2(x,\bar{y},\bar{z}) = \delta_{2x}$， $\delta_{4x}^3(x,z,\bar{y})$， $\delta_{4x}^4 = E(x,y,z)$

(5) C_6 生群元是绕 x 轴转 $\pi/3$ 角的操作，用 δ_{6x} 表示，这个群包含 6 个元素：

$\delta_{6x}\left(x,\frac{1}{2}y-\frac{\sqrt{3}}{2}z,\frac{\sqrt{3}}{2}y+\frac{1}{2}z\right)$， $\delta_{6x}^2(x,\bar{y},\bar{z}) = \delta_{3x}\left(x,-\frac{1}{2}y-\frac{\sqrt{3}}{2}z,\frac{\sqrt{3}}{2}y-\frac{1}{2}z\right)$， $\delta_{6x}^3 = \delta_{2x}(x,\bar{y},\bar{z})$，

$\delta_{6x}^4\left(x,-\frac{1}{2}y+\frac{\sqrt{3}}{2}z,-\frac{\sqrt{3}}{2}y-\frac{1}{2}z\right)$， $\delta_{6x}^5\left(x,\frac{1}{2}y+\frac{\sqrt{3}}{2}z,-\frac{\sqrt{3}}{2}y+\frac{1}{2}z\right)$， $\delta_{6x}^6 = E(x,y,z)$

可以看出，以上 5 个轴转动群都是阿贝尔群。

（二）轴转动群与 σ_h 的组合：C_{nh} 群

显然， C_1,C_2,C_3,C_4,C_6 可与 σ_h 组成 $C_{1h},C_{2h},C_{3h},C_{4h}$ 和 C_{6h}。

(6) C_{1h} 生群元是 $\sigma_h = \sigma_{yz}(\bar{x},y,z)$。因为 x 轴是主轴，与主轴垂直的反映面是 yz 面，群元为

$\sigma_{yz}(\bar{x},y,z)$， $\sigma_{yz}^2=E(x,y,z)$

这里σ_{yz}下标 yz 表明反映面为 yz 面。

如取主轴为 y 轴，则$\sigma_h=\sigma_{xz}(x,\bar{y},z)$，以此形成的群元素为

$\sigma_{xz}(x,\bar{y},z)$， $\sigma_{xz}^2=E(x,y,z)$

此二群是等价的。因为主轴名称的选取是任意的，故不难看出$C_{1h}=C_{1v}$。

(7) C_{2h}生群元是C_2及σ_{yz}。群元有：

$\delta_{2x}(x,\bar{y},\bar{z})$， $\sigma_{yz}(\bar{x},y,z)$， $\delta_{2x}^2=E(x,y,z)$， $\sigma_{yz}\delta_{2x}=i(\bar{x},\bar{y},\bar{z})$

由$\sigma_{yz}=i\delta_{2x}$可知$C_{2h}=C_{2i}=C_2\otimes C_i$

(8) C_{3h}生群元是C_3及σ_{yz}。群元有：

$$\delta_{3x}\left(x,-\frac{1}{2}y-\frac{\sqrt{3}}{2}z,\frac{\sqrt{3}}{2}y-\frac{1}{2}z\right)，\ \sigma_{yz}(\bar{x},y,z)，\ \delta_{3x}^2\left(x,-\frac{1}{2}y+\frac{\sqrt{3}}{2}z,-\frac{\sqrt{3}}{2}y-\frac{1}{2}z\right)，$$

$$\sigma_{yz}\delta_{3x}\left(\bar{x},-\frac{1}{2}y-\frac{\sqrt{3}}{2}z,\frac{\sqrt{3}}{2}y-\frac{1}{2}z\right)，\ \delta_{3x}^3=E(x,y,z)，\ \sigma_{yz}\delta_{3x}^2\left(\bar{x},-\frac{1}{2}y+\frac{\sqrt{3}}{2}z,-\frac{\sqrt{3}}{2}y-\frac{1}{2}z\right)$$

(9) C_{4h}生群元是δ_{4x}及σ_{yz}或δ_{4x}及 i。群元有：

$\delta_{4x}(x,\bar{z},y)$， $\sigma_{yz}(\bar{x},y,z)=i\delta_{4x}^2$， $\delta_{4x}^2(x,\bar{y},\bar{z})$， $\sigma_{yz}\delta_{4x}(\bar{x},\bar{z},y)=i\delta_{4x}^3$，

$\delta_{4x}^3(x,z,\bar{y})$， $\sigma_{yz}\delta_{4x}^2=i(\bar{x},\bar{y},\bar{z})$， $\delta_{4x}^4=E(x,y,z)$， $\sigma_{yz}\delta_{4x}^3(\bar{x},z,\bar{y})=i\delta_{4x}$，

因此$C_{4h}=C_{4i}=C_4\otimes C_i$

(10) C_{6h}生群元是δ_{6x}和σ_{yz}，群元有：

$$\delta_{6x}\left(x,\frac{1}{2}y-\frac{\sqrt{3}}{2}z,\frac{\sqrt{3}}{2}y+\frac{1}{2}z\right)，\ \sigma_{yz}(\bar{x},y,z)=i\delta_{6x}^3，$$

$$\delta_{6x}^2(x,\bar{y},\bar{z})=\delta_{3x}\left(x,-\frac{1}{2}y-\frac{\sqrt{3}}{2}z,\frac{\sqrt{3}}{2}y-\frac{1}{2}z\right)，\ \sigma_{yz}\delta_{6x}\left(\bar{x},\frac{1}{2}y-\frac{\sqrt{3}}{2}z,\frac{\sqrt{3}}{2}y+\frac{1}{2}z\right)=i\delta_{6x}^4，$$

$$\delta_{6x}^3=\delta_{2x}(x,\bar{y},\bar{z})，\ \sigma_{yz}\delta_{6x}^2\left(\bar{x},-\frac{1}{2}y-\frac{\sqrt{3}}{2}z,\frac{\sqrt{3}}{2}y-\frac{1}{2}z\right)=i\delta_{6x}^5，$$

$$\delta_{6x}^4\left(x,-\frac{1}{2}y+\frac{\sqrt{3}}{2}z,-\frac{\sqrt{3}}{2}y-\frac{1}{2}z\right)，\ \sigma_{yz}\delta_{6x}^3(\bar{x},\bar{y},\bar{z})=i，$$

$$\delta_{6x}^5\left(x,\frac{1}{2}y+\frac{\sqrt{3}}{2}z,-\frac{\sqrt{3}}{2}y-\frac{1}{2}z\right)，\ \sigma_{yz}\delta_{6x}^4\left(\bar{x},-\frac{1}{2}y+\frac{\sqrt{3}}{2}z,-\frac{\sqrt{3}}{2}y-\frac{1}{2}z\right)=i\delta_{6x}$$

$$\delta_{6x}^6=E(x,y,z)，\ \sigma_{yz}\delta_{6x}^5\left(\bar{x},\frac{1}{2}y+\frac{\sqrt{3}}{2}z,-\frac{\sqrt{3}}{2}y+\frac{1}{2}z\right)=i\delta_{6x}^2，$$

因此$C_{6h}=C_6\otimes C_i$

（三）轴转动群与σ_v的组合：C_{nv}群

C_{nv}群一共可组成$C_{1v},C_{2v},C_{3v},C_{4v},C_{6v}$，但是$C_{1v}=C_{1h}$，因此只有$C_{2v},C_{3v},C_{4v},C_{6v}$是与前面不同的群。

(11) C_{2v}生群元是δ_{2x}及σ_{xz}；σ_{xz}代表对通过主轴的 xz 平面的镜象反映。群元有：

$\delta_{2x}(x,\bar{y},\bar{z})$， $\sigma_{xz}\delta_{2x}=\delta_{2x}\sigma_{xz}=\sigma_{xy}(x,y,\bar{z})$， $\delta_{2x}^2=E(x,y,z)$， $\sigma_{xz}E=\sigma_{xz}(x,\bar{y},z)$。

(12) C_{3v}生群元是C_{3x}及σ_{xz}。群元有：

$$\delta_{3x}\left(x,-\frac{1}{2}y-\frac{\sqrt{3}}{2}z,\frac{\sqrt{3}}{2}y-\frac{1}{2}z\right)，\ \sigma_{xz}E=\sigma_{xz}(x,\bar{y},z)，\ \delta_{3x}^2\left(x,-\frac{1}{2}y+\frac{\sqrt{3}}{2}z,-\frac{\sqrt{3}}{2}y-\frac{1}{2}z\right)，$$

$$\sigma_{xz}\delta_{3x}=\sigma_v''\left(\bar{x},\frac{1}{2}y+\frac{\sqrt{3}}{2}z,\frac{\sqrt{3}}{2}y-\frac{1}{2}z\right)，\ \delta_{3x}^3=E(x,y,z)，\ \sigma_{xz}\delta_{3x}^2=\sigma_v'\left(x,\frac{1}{2}y-\frac{\sqrt{3}}{2}z,-\frac{\sqrt{3}}{2}y-\frac{1}{2}z\right)$$

(13) C_{4v}生群元是δ_{4x}及σ_{xz}。群元有：

$\delta_{4x}(x,\bar{z},y)$， $\sigma_{xz}E=\sigma_{xz}(x,\bar{y},z)$， $\delta_{4x}^2(x,\bar{y},\bar{z})$， $\sigma_{xz}\delta_{4x}=\sigma_{d1}(x,z,y)$，

$\delta_{4x}^3(x,z,\bar{y})$， $\sigma_{xz}\delta_{4x}^2=\sigma_{xy}(x,y,\bar{z})$， $\delta_{4x}^4=E(x,y,z)$， $\sigma_{xz}\delta_{4x}^3=\sigma_{d2}(x,\bar{z},\bar{y})$，

因此 $C_{4h}=C_{4i}=C_4\otimes C_i$

(14) C_{6v} 生群元是 δ_{6x} 和 σ_{xz}，群元有：

$\delta_{6x}\left(x,\frac{1}{2}y-\frac{\sqrt{3}}{2}z,\frac{\sqrt{3}}{2}y+\frac{1}{2}z\right)$， $\sigma_{xz}E=\sigma_{xz}(x,\bar{y},z)$， $\delta_{6x}^2\left(x,-\frac{1}{2}y-\frac{\sqrt{3}}{2}z,\frac{\sqrt{3}}{2}y-\frac{1}{2}z\right)$，

$\sigma_{xz}\delta_{6x}=\sigma_{x5}\left(x,-\frac{1}{2}y+\frac{\sqrt{3}}{2}z,\frac{\sqrt{3}}{2}y+\frac{1}{2}z\right)$，$\delta_{6x}^3=\delta_{2x}(x,\bar{y},\bar{z})$，$\sigma_{xz}\delta_{6x}^2=\sigma_{x1}\left(x,\frac{1}{2}y+\frac{\sqrt{3}}{2}z,\frac{\sqrt{3}}{2}y-\frac{1}{2}z\right)$，

$\delta_{6x}^4\left(x,-\frac{1}{2}y+\frac{\sqrt{3}}{2}z,-\frac{\sqrt{3}}{2}y-\frac{1}{2}z\right)$， $\sigma_{xz}\delta_{6x}^3=\sigma_{xy}(x,y,\bar{z})$， $\delta_{6x}^5\left(x,\frac{1}{2}y+\frac{\sqrt{3}}{2}z,-\frac{\sqrt{3}}{2}y+\frac{1}{2}z\right)$，

$\sigma_{xz}\delta_{6x}^4=\sigma_{x3}\left(x,\frac{1}{2}y-\frac{\sqrt{3}}{2}z,-\frac{\sqrt{3}}{2}y-\frac{1}{2}z\right)$， $\delta_{6x}^6=E(x,y,z)$，

$\sigma_{xz}\delta_{6x}^5=\sigma_{x4}\left(x,-\frac{1}{2}y-\frac{\sqrt{3}}{2}z,-\frac{\sqrt{3}}{2}y+\frac{1}{2}z\right)$，

（四）非正当转动群 S_n

可有 S_1,S_2,S_3,S_4,S_6，但是 S_1 为使 (x,y,z) 变成 $(\bar{x},y,z)$ 的操作，与 σ_{yz} 效果相同，故 $S_1=C_{1h}$。

(15) S_2 生群元是 i。群元有：

$i(\bar{x},\bar{y},\bar{z})$， $i^2=E(x,y,z)$

可以证明 S_3 与后面要介绍的 D_{3h} 重复。

(16) S_4 生群元是 $\sigma_{yz}\delta_{4x}=\delta_{4x}'(\bar{x},\bar{z},y)$。群元有：

$\delta_{4x}'(\bar{x},\bar{z},y)$， $\delta_{4x}'^2(x,\bar{y},\bar{z})$， $\delta_{4x}'^3(\bar{x},z,\bar{y})$， $\delta_{4x}'^4=E(x,y,z)$

(17) S_6 生群元是 $\sigma_{yz}\delta_{6x}=\delta_{6x}'$，群元有：

$\delta_{6x}'\left(\bar{x},\frac{1}{2}y-\frac{\sqrt{3}}{2}z,\frac{\sqrt{3}}{2}y+\frac{1}{2}z\right)=i\delta_{3x}^2$， $\delta_{6x}'^2=\delta_{3x}\left(x,-\frac{1}{2}y-\frac{\sqrt{3}}{2}z,\frac{\sqrt{3}}{2}y-\frac{1}{2}z\right)$，

$\delta_{6x}'^3=i(\bar{x},\bar{y},\bar{z})$， $\delta_{6x}'^4\left(x,-\frac{1}{2}y+\frac{\sqrt{3}}{2}z,-\frac{\sqrt{3}}{2}y-\frac{1}{2}z\right)=\delta_{3x}^2$，

$\delta_{6x}'^5\left(\bar{x},\frac{1}{2}y+\frac{\sqrt{3}}{2}z,-\frac{\sqrt{3}}{2}y+\frac{1}{2}z\right)=i\delta_{3x}$， $\delta_{6x}'^6=E(x,y,z)$，

因此也可以把 S_6 写成 $C_{3i}=C_3\otimes C_i$。

（五）具有垂直于主轴的 n 个二度轴群 D_n

由于 $D_1=C_2$，下面写出 D_2,D_3,D_4,D_6 的生群元与群元。

(18) D_2 生群元是 δ_{2x} 以及 δ_{2y}。群元有：

$\delta_{2x}(x,\bar{y},\bar{z})$， $\delta_{2x}^2=E(x,y,z)$， $\delta_{2y}(\bar{x},y,\bar{z})$， $\delta_{2y}\delta_{2x}=\delta_{2z}(\bar{x},\bar{y},z)$

这个群又称为 V 群 (取自德文 Vierergruppe)。

(19) D_3 生群元是 δ_{3x} 以及 δ_{2y}。群元有：

$\delta_{3x}\left(x,-\frac{1}{2}y-\frac{\sqrt{3}}{2}z,\frac{\sqrt{3}}{2}y-\frac{1}{2}z\right)$， $\delta_{2y}\delta_{3x}\left(\bar{x},-\frac{1}{2}y-\frac{\sqrt{3}}{2}z,-\frac{\sqrt{3}}{2}y+\frac{1}{2}z\right)$，

$\delta_{3x}^2\left(x,-\frac{1}{2}y+\frac{\sqrt{3}}{2}z,-\frac{\sqrt{3}}{2}y-\frac{1}{2}z\right)$， $\delta_{2y}\delta_{3x}^2\left(\bar{x},-\frac{1}{2}y+\frac{\sqrt{3}}{2}z,+\frac{\sqrt{3}}{2}y+\frac{1}{2}z\right)$

$\delta_{3x}^3=E(x,y,z)$， $\delta_{2y}(\bar{x},y,\bar{z})$。

(20) D_4 生群元是 δ_{4x} 以及 δ_{2y}，群元有：

$\delta_{4x}(x,\bar{z},y)$， $\delta_{2y}\delta_{4x}(\bar{x},\bar{z},\bar{y})$， $\delta_{4x}^2(x,\bar{y},\bar{z})$， $\delta_{2y}\delta_{4x}^2(\bar{x},\bar{y},z)$

$\delta_{4x}^3(x,z,\bar{y})$，$\delta_{2y}\delta_{4x}^3(\bar{x},z,y)$，$\delta_{4x}^4=E(x,y,z)$，$\delta_{2y}(\bar{x},y,\bar{z})$。

(21) D_6 生群元是 δ_{6x} 和 δ_{2y}，群元有：

$\delta_{6x}\left(x,\frac{1}{2}y-\frac{\sqrt{3}}{2}z,\frac{\sqrt{3}}{2}y+\frac{1}{2}z\right)$，$\delta_{2y}\delta_{6x}\left(\bar{x},\frac{1}{2}y-\frac{\sqrt{3}}{2}z,-\frac{\sqrt{3}}{2}y-\frac{1}{2}z\right)$，

$\delta_{6x}^2(x,\bar{y},\bar{z})=\delta_{3x}\left(x,-\frac{1}{2}y-\frac{\sqrt{3}}{2}z,\frac{\sqrt{3}}{2}y-\frac{1}{2}z\right)$，$\delta_{2y}\delta_{3x}\left(\bar{x},-\frac{1}{2}y-\frac{\sqrt{3}}{2}z,-\frac{\sqrt{3}}{2}y+\frac{1}{2}z\right)$

$\delta_{6x}^3=\delta_{2x}(x,\bar{y},\bar{z})$，$\delta_{2y}\delta_{2x}(\bar{x},\bar{y},z)=\delta_{2z}$，

$\delta_{6x}^4\left(x,-\frac{1}{2}y+\frac{\sqrt{3}}{2}z,-\frac{\sqrt{3}}{2}y-\frac{1}{2}z\right)$，$\delta_{2y}\delta_{6x}^4\left(\bar{x},-\frac{1}{2}y+\frac{\sqrt{3}}{2}z,\frac{\sqrt{3}}{2}y+\frac{1}{2}z\right)$，

$\delta_{6x}^5\left(x,\frac{1}{2}y+\frac{\sqrt{3}}{2}z,-\frac{\sqrt{3}}{2}y+\frac{1}{2}z\right)$，$\delta_{2y}\delta_{6x}^5\left(\bar{x},\frac{1}{2}y+\frac{\sqrt{3}}{2}z,\frac{\sqrt{3}}{2}y-\frac{1}{2}z\right)$

$\delta_{6x}^6=E(x,y,z)$，$\delta_{2y}(\bar{x},y,\bar{z})$。

（六） D_{nh} 群

这是 D_n 与水平反映面的组合，由于 $D_{1h}=D_{2v}$，只有 $D_{2h},D_{3h},D_{4h},D_{6h}$。

(22) $D_{2h}=D_2\otimes C_i$

(23) D_{3h} 的生群元为 δ_{3x},δ_{2y} 和 σ_{yz}，群元为

$\delta_{3x}\left(x,-\frac{1}{2}y-\frac{\sqrt{3}}{2}z,\frac{\sqrt{3}}{2}y-\frac{1}{2}z\right)$，$\sigma_{yz}\delta_{3x}\left(\bar{x},-\frac{1}{2}y-\frac{\sqrt{3}}{2}z,\frac{\sqrt{3}}{2}y-\frac{1}{2}z\right)$，

$\delta_{3x}^2\left(x,-\frac{1}{2}y+\frac{\sqrt{3}}{2}z,-\frac{\sqrt{3}}{2}y-\frac{1}{2}z\right)$，$\sigma_{yz}\delta_{3x}^2\left(\bar{x},-\frac{1}{2}y+\frac{\sqrt{3}}{2}z,-\frac{\sqrt{3}}{2}y-\frac{1}{2}z\right)$

$\delta_{3x}^3=E(x,y,z)$，$\sigma_{yz}(\bar{x},y,z)$，$\delta_{2y}(\bar{x},y,\bar{z})$，$\sigma_{yz}\delta_{2y}(x,y,\bar{z})=\sigma_{xy}$，

$\delta_{2y}\delta_{3x}\left(\bar{x},-\frac{1}{2}y-\frac{\sqrt{3}}{2}z,-\frac{\sqrt{3}}{2}y+\frac{1}{2}z\right)$，$\sigma_{xy}\delta_{3x}\left(\bar{x},-\frac{1}{2}y-\frac{\sqrt{3}}{2}z,-\frac{\sqrt{3}}{2}y+\frac{1}{2}z\right)$，

$\delta_{2y}\delta_{3x}^2\left(\bar{x},-\frac{1}{2}y+\frac{\sqrt{3}}{2}z,+\frac{\sqrt{3}}{2}y+\frac{1}{2}z\right)$，$\sigma_{xy}\delta_{3x}^2\left(x,-\frac{1}{2}y+\frac{\sqrt{3}}{2}z,\frac{\sqrt{3}}{2}y+\frac{1}{2}z\right)$。

(24) D_{4h} 生群元是 δ_{4x},δ_{2y} 及 σ_{yz}。群元有：

$\delta_{4x}(x,\bar{z},y)$，$\sigma_{yz}\delta_{4x}(\bar{x},\bar{z},y)=i\delta_{4x}^3$，

$\delta_{4x}^2(x,\bar{y},\bar{z})$，$\sigma_{yz}\delta_{4x}^2(\bar{x},\bar{y},\bar{z})=i$，

$\delta_{4x}^3(x,z,\bar{y})$，$\sigma_{yz}\delta_{4x}^3(\bar{x},z,\bar{y})=i\delta_{4x}$，

$\delta_{4x}^4=E(x,y,z)$，$\sigma_{yz}(\bar{x},y,z)=i\delta_{4x}^2$，

$\delta_{2y}\delta_{4x}(\bar{x},\bar{z},\bar{y})$，$\sigma_{yz}\delta_{2y}\delta_{4x}(x,\bar{z},\bar{y})=i\delta_{2y}\delta_{4x}^3$，

$\delta_{2y}\delta_{2x}(\bar{x},\bar{y},z)$，$\sigma_{yz}\delta_{2y}\delta_{2x}(x,\bar{y},z)=i\delta_{2y}$

$\delta_{2y}\delta_{4x}^3(\bar{x},z,y)$，$\sigma_{yz}\delta_{2y}\delta_{4x}^3(x,z,y)=i\delta_{2y}\delta_{4x}$，

$\delta_{2y}(\bar{x},y,\bar{z})$，$\sigma_{yz}\delta_{2y}(x,y,\bar{z})=i\delta_{2y}\delta_{2x}$。

因此 $D_{4h}=D_4\otimes C_i$。

(25) D_{6h} 生群元是 δ_{6x},δ_{2y} 和 σ_{yz}，和前面一样可写出 D_{6h} 的 24 个群元，群元为：

$\delta_{6x}\left(x,\frac{1}{2}y-\frac{\sqrt{3}}{2}z,\frac{\sqrt{3}}{2}y+\frac{1}{2}z\right)$，$\sigma_{yz}\delta_{6x}\left(\bar{x},\frac{1}{2}y-\frac{\sqrt{3}}{2}z,\frac{\sqrt{3}}{2}y+\frac{1}{2}z\right)=i\delta_{6x}^4$，

$\delta_{6x}^2(x,\bar{y},\bar{z})=\delta_{3x}\left(x,-\frac{1}{2}y-\frac{\sqrt{3}}{2}z,\frac{\sqrt{3}}{2}y-\frac{1}{2}z\right)$，$\sigma_{yz}\delta_{6x}^2(x,\bar{y},\bar{z})\left(\bar{x},-\frac{1}{2}y-\frac{\sqrt{3}}{2}z,\frac{\sqrt{3}}{2}y-\frac{1}{2}z\right)=i\delta_{6x}^5$，

$\delta_{6x}^3=\delta_{2x}(x,\bar{y},\bar{z})$，$\sigma_{yz}\delta_{6x}^3(\bar{x},\bar{y},\bar{z})=i$，

$\delta_{6x}^4\left(x,-\frac{1}{2}y+\frac{\sqrt{3}}{2}z,-\frac{\sqrt{3}}{2}y-\frac{1}{2}z\right)$， $\sigma_{yz}\delta_{6x}^4\left(\bar{x},-\frac{1}{2}y+\frac{\sqrt{3}}{2}z,-\frac{\sqrt{3}}{2}y-\frac{1}{2}z\right)=i\delta_{6x}$，

$\delta_{6x}^5\left(x,\frac{1}{2}y+\frac{\sqrt{3}}{2}z,-\frac{\sqrt{3}}{2}y+\frac{1}{2}z\right)$， $\sigma_{yz}\delta_{6x}^5\left(\bar{x},\frac{1}{2}y+\frac{\sqrt{3}}{2}z,-\frac{\sqrt{3}}{2}y+\frac{1}{2}z\right)=i\delta_{6x}^2$，

$\delta_{6x}^6=E(x,y,z)$， $\sigma_{yz}(\bar{x},y,z)=i\delta_{6x}^3$，

$\delta_{2y}\delta_{6x}\left(\bar{x},\frac{1}{2}y-\frac{\sqrt{3}}{2}z,-\frac{\sqrt{3}}{2}y-\frac{1}{2}z\right)$， $\sigma_{yz}\delta_{2y}\delta_{6x}\left(x,\frac{1}{2}y-\frac{\sqrt{3}}{2}z,-\frac{\sqrt{3}}{2}y-\frac{1}{2}z\right)=i\delta_{2y}\delta_{6x}^4$，

$\delta_{2y}\delta_{3x}\left(\bar{x},-\frac{1}{2}y-\frac{\sqrt{3}}{2}z,-\frac{\sqrt{3}}{2}y+\frac{1}{2}z\right)$， $\sigma_{yz}\delta_{2y}\delta_{3x}\left(x,-\frac{1}{2}y-\frac{\sqrt{3}}{2}z,-\frac{\sqrt{3}}{2}y+\frac{1}{2}z\right)=i\delta_{2y}\delta_{6x}^5$，

$\delta_{2y}\delta_{2x}(\bar{x},\bar{y},z)=\delta_{2z}$， $\sigma_{yz}\delta_{2z}(x,\bar{y},z)=i\delta_{2y}$，

$\delta_{2y}\delta_{6x}^4\left(\bar{x},-\frac{1}{2}y+\frac{\sqrt{3}}{2}z,\frac{\sqrt{3}}{2}y+\frac{1}{2}z\right)$， $\sigma_{yz}\delta_{2y}\delta_{6x}^4\left(x,-\frac{1}{2}y+\frac{\sqrt{3}}{2}z,\frac{\sqrt{3}}{2}y+\frac{1}{2}z\right)=i\delta_{2y}\delta_{6x}$，

$\delta_{2y}\delta_{6x}^5\left(\bar{x},\frac{1}{2}y+\frac{\sqrt{3}}{2}z,\frac{\sqrt{3}}{2}y-\frac{1}{2}z\right)$， $\sigma_{yz}\delta_{2y}\delta_{6x}^5\left(x,\frac{1}{2}y+\frac{\sqrt{3}}{2}z,\frac{\sqrt{3}}{2}y-\frac{1}{2}z\right)=i\delta_{2y}\delta_{6x}^2$

$\delta_{2y}(\bar{x},y,\bar{z})$， $\sigma_{yz}\delta_{2y}(x,y,\bar{z})=i\delta_{2z}$。

因此 $D_{6h}=D_6\otimes C_i$

（七） D_{nd} 群

这是 D_n 与平分二度轴而且通过主转轴的平面的反映操作的组合。D_{nd} 共有 $4n$ 个群元。$2n$ 个是纯转动，n 个是镜象反映，另外有 n 个是转动与反映的组合。

(26) D_{2d} (V_d) 生群元为 $\delta_{2x},\delta_{2y},\delta'_{4x}(\bar{x},\bar{y},z)$，群元为

$\delta_{2x}(x,\bar{y},\bar{z})$， $\delta'_{4x}\delta_{2x}(\bar{x},z,\bar{y})$， $\delta_{2y}(\bar{x},y,\bar{z})$， $\delta'_{4x}\delta_{2y}(x,z,y)$，

$\delta_{2x}\delta_{2y}=\delta_{2z}(\bar{x},\bar{y},z)$， $\delta'_{4x}\delta_{2z}(x,\bar{z},\bar{y})$， $\delta_{2x}^2=E(x,y,z)$， $\delta'_{4x}(\bar{x},\bar{z},y)$

(27) D_{3d} (D_{3i}) 的生群元为 δ_{3x},δ_{2y} 和反映操作 i，群元为

$\delta_{3x}\left(x,-\frac{1}{2}y-\frac{\sqrt{3}}{2}z,\frac{\sqrt{3}}{2}y-\frac{1}{2}z\right)$， $i\delta_{3x}\left(\bar{x},\frac{1}{2}y+\frac{\sqrt{3}}{2}z,-\frac{\sqrt{3}}{2}y+\frac{1}{2}z\right)$，

$\delta_{3x}^2\left(x,-\frac{1}{2}y+\frac{\sqrt{3}}{2}z,-\frac{\sqrt{3}}{2}y-\frac{1}{2}z\right)$， $i\delta_{3x}^2\left(\bar{x},\frac{1}{2}y-\frac{\sqrt{3}}{2}z,\frac{\sqrt{3}}{2}y+\frac{1}{2}z\right)$

$\delta_{3x}^3=E(x,y,z)$， $i(\bar{x},\bar{y},\bar{z})$，

$\delta_{2y}\delta_{3x}\left(\bar{x},-\frac{1}{2}y-\frac{\sqrt{3}}{2}z,-\frac{\sqrt{3}}{2}y+\frac{1}{2}z\right)$， $i\delta_{2y}\delta_{3x}\left(x,\frac{1}{2}y+\frac{\sqrt{3}}{2}z,\frac{\sqrt{3}}{2}y-\frac{1}{2}z\right)$，

$\delta_{2y}\delta_{3x}^2\left(\bar{x},-\frac{1}{2}y+\frac{\sqrt{3}}{2}z,+\frac{\sqrt{3}}{2}y+\frac{1}{2}z\right)$， $i\delta_{2y}\delta_{3x}^2\left(x,\frac{1}{2}y-\frac{\sqrt{3}}{2}z,-\frac{\sqrt{3}}{2}y-\frac{1}{2}z\right)$，

$\delta_{2y}(\bar{x},y,\bar{z})$， $i\delta_{2y}(x,\bar{y},z)$。

因此 $D_{3d}=D_3\otimes C_i$。

可以证明，不可能有 $n>3$ 的 D_{nd} 群，因为否则就有大于 6 度轴的转动反映轴。

（八） T,T_d,T_h,O 和 O_h 群

这是五个对称性较高的群，具有一个以上的 $n>2$ 的转动轴。

(28) 四面体群 T 　生群元是 $\delta_{2x}(x,\bar{y},\bar{z})$ 及绕 $[111]$ 方向的轴转动 120°的操作（以 $\delta_{3xyz}(z,x,y)$ 标志），T 群共有 12 个群元：

$R_1=E(x,y,z)$， $R_2=\delta_{2x}(x,\bar{y},\bar{z})$， $R_3=\delta_{2y}(\bar{x},y,\bar{z})$， $R_4=\delta_{2z}(\bar{x},\bar{y},z)$，

$R_5=\delta_{3xyz}(z,x,y)$ 即绕 $[111]$ 轴转动 120°， $R_6=\delta_{3xyz}^{-1}(y,z,x)$ 即绕 $[111]$ 轴转动 $(-120°)$，

$R_7=\delta_{3\bar{x}y\bar{z}}(z,\bar{x},\bar{y})$ 即绕 $[\bar{1}1\bar{1}]$ 轴转动 120°， $R_8=\delta_{3\bar{x}y\bar{z}}^{-1}(\bar{y},\bar{z},x)$ 即绕 $[\bar{1}1\bar{1}]$ 轴转动 $(-120°)$，

$R_9 = \delta_{3x\bar{y}\bar{z}}(\bar{z},\bar{x},y)$ 即绕$[1\bar{1}\bar{1}]$轴转动 120°， $R_{10} = \delta_{3x\bar{y}\bar{z}}^{-1}(\bar{y},z,\bar{x})$即绕$[1\bar{1}\bar{1}]$轴转动$(-120°)$，

$R_{11} = \delta_{3\bar{x}\bar{y}z}(\bar{z},x,\bar{y})$ 即绕$[\bar{1}\bar{1}1]$轴转动 120°， $R_{12} = \delta_{3\bar{x}\bar{y}z}^{-1}(y,\bar{z},\bar{x})$即绕$[\bar{1}\bar{1}1]$轴转动$(-120°)$。

(29) T_h　$T_h = T \otimes C_i$。群元包括 T 群所有的 12 个群元以及 i 分别与这 12 个群元的乘积。

(30) T_d　生群元为$\delta_{2x},\delta_{3xyz}$和$\sigma_d(x,\bar{z},\bar{y})$，群元素除去 T 群的 12 个群元外，还有以下 12 个群元：

$R_{13} = i\delta_{4x}(\bar{x},z,\bar{y})$， $R_{14} = i\delta_{4x}^{-1}(\bar{x},\bar{z},y)$， $R_{15} = i\delta_{4y}(\bar{z},\bar{y},x)$， $R_{16} = i\delta_{4y}^{-1}(z,\bar{y},\bar{x})$，

$R_{17} = i\delta_{4z}(y,\bar{x},\bar{z})$， $R_{18} = i\delta_{4z}^{-1}(\bar{y},x,\bar{z})$，

$$R_{19} = i\delta_{2xy}(\bar{y},\bar{x},z)$$

为绕$[110]$方向转 180°与中心反演的组合，

$$R_{20} = i\delta_{2\bar{x}y}(y,x,z)$$

为绕$[\bar{1}10]$方向转 180°与中心反演的组合，

$$R_{21} = i\delta_{2xz}(\bar{z},y,\bar{x})$$

为绕$[101]$方向转 180°与中心反演的组合，

$$R_{22} = i\delta_{2x\bar{z}}(z,y,x)$$

为绕$[10\bar{1}]$方向转 180°与中心反演的组合，

$$R_{23} = i\delta_{2yz}(x,\bar{z},\bar{y}) = \sigma_d$$

为绕$[011]$方向转 180°与中心反演的组合，

$$R_{24} = i\delta_{2\bar{y}z}(x,z,y)$$

为绕$[0\bar{1}1]$方向转 180°与中心反演的组合。

(31) 立方群 O　生群元为$\delta_{4x}(x,\bar{z},y),\delta_{3xyz}(z,x,y)$，群元为：

$R_1 = E(x,y,z)$， $R_2 = \delta_{2x}(x,\bar{y},\bar{z})$， $R_3 = \delta_{2y}(\bar{x},y,\bar{z})$， $R_4 = \delta_{2z}(\bar{x},\bar{y},z)$，

$R_5 = \delta_{3xyz}(z,x,y)$， $R_6 = \delta_{3xyz}^{-1}(y,z,x)$， $R_7 = \delta_{3\bar{x}y\bar{z}}(z,\bar{x},\bar{y})$， $R_8 = \delta_{3\bar{x}y\bar{z}}^{-1}(\bar{y},\bar{z},x)$，

$R_9 = \delta_{3x\bar{y}\bar{z}}(\bar{z},\bar{x},y)$， $R_{10} = \delta_{3x\bar{y}\bar{z}}^{-1}(\bar{y},z,\bar{x})$， $R_{11} = \delta_{3\bar{x}\bar{y}z}(\bar{z},x,\bar{y})$， $R_{12} = \delta_{3\bar{x}\bar{y}z}^{-1}(y,\bar{z},\bar{x})$，

$R_{13} = \delta_{4x}(x,\bar{z},y)$， $R_{14} = \delta_{4x}^{-1}(x,z,\bar{y})$， $R_{15} = \delta_{4y}(z,y,\bar{x})$， $R_{16} = \delta_{4y}^{-1}(\bar{z},y,x)$，

$R_{17} = \delta_{4z}(\bar{y},x,z)$， $R_{18} = \delta_{4x}^{-1}(y,\bar{x},z)$， $R_{19} = \delta_{2xy}(y,x,\bar{z})$， $R_{20} = \delta_{2x\bar{y}}(\bar{y},\bar{x},\bar{z})$，

$R_{21} = \delta_{2xz}(z,\bar{y},x)$， $R_{22} = \delta_{2x\bar{z}}(\bar{z},\bar{y},\bar{x})$， $R_{23} = \delta_{2yz}(\bar{x},z,y)$， $R_{24} = \delta_{2\bar{y}z}(\bar{x},\bar{z},\bar{y})$。

(32) O_h　这是对称性最高的点群，共有 48 个元素，$O_h = O \otimes C_i$。生群元为$\delta_{4x},\delta_{3xyz}$和$i(\bar{x},\bar{y},\bar{z})$，群元素除去 O 群的 24 个群元外，还有以下 24 个群元：

$i(\bar{x},\bar{y},\bar{z})$， $i\delta_{2x}(\bar{x},y,z) = \rho_x$， $i\delta_{2y}(x,\bar{y},z) = \rho_y$， $i\delta_{2z}(x,y,\bar{z}) = \rho_z$，

$i\delta_{3xyz}(\bar{z},\bar{x},\bar{y}) = \sigma_{6xyz}$， $i\delta_{3xyz}^{-1}(\bar{y},\bar{z},\bar{x}) = \sigma_{6xyz}^{-1}$， $i\delta_{3\bar{x}y\bar{z}}(\bar{z},x,y) = \sigma_{6\bar{x}y\bar{z}}$， $i\delta_{3\bar{x}y\bar{z}}^{-1}(y,z,\bar{x}) = \sigma_{6\bar{x}y\bar{z}}^{-1}$，

$i\delta_{3x\bar{y}\bar{z}}(z,x,\bar{y}) = \sigma_{6x\bar{y}\bar{z}}$， $i\delta_{3x\bar{y}\bar{z}}^{-1}(y,\bar{z},x) = \sigma_{6x\bar{y}\bar{z}}^{-1}$， $i\delta_{3\bar{x}\bar{y}z}(z,\bar{x},y) = \sigma_{6\bar{x}\bar{y}z}$， $i\delta_{3\bar{x}\bar{y}z}^{-1}(\bar{y},z,x) = \sigma_{6\bar{x}\bar{y}z}^{-1}$，

$i\delta_{4x}(\bar{x},z,\bar{y}) = \sigma_{4x}$， $i\delta_{4x}^{-1}(\bar{x},\bar{z},y) = \sigma_{4x}^{-1}$， $i\delta_{4y}(\bar{z},\bar{y},x) = \sigma_{4y}$， $i\delta_{4y}^{-1}(z,\bar{y},\bar{x}) = \sigma_{4y}^{-1}$，

$i\delta_{4z}(y,\bar{x},\bar{z}) = \sigma_{4z}$， $i\delta_{4z}^{-1}(\bar{y},x,\bar{z}) = \sigma_{4z}^{-1}$， $i\delta_{2xy}(\bar{y},\bar{x},z) = \rho_{xy}$， $i\delta_{2x\bar{y}}(y,x,z) = \rho_{x\bar{y}}$，

$i\delta_{2xz}(\bar{z},y,\bar{x}) = \rho_{xz}$， $i\delta_{2x\bar{z}}(z,y,x) = \rho_{x\bar{z}}$， $i\delta_{2yz}(x,\bar{z},\bar{y}) = \rho_{yz}$， $i\delta_{2\bar{y}z}(x,z,y) = \rho_{\bar{y}z}$。

32 个点群的符号　这里采用熊夫利 (Schoenflies) 符号：

(1) 只包含转角$\varphi = 2\pi/n$的正当转动操作的群，用符号C_n表示， $n = 1,2,3,4,6$。

(2) 只包含转角$\varphi = 2\pi/n$的非正当转动操作的群，用符号S_n表示， $n = 1,2,3,4,6$。

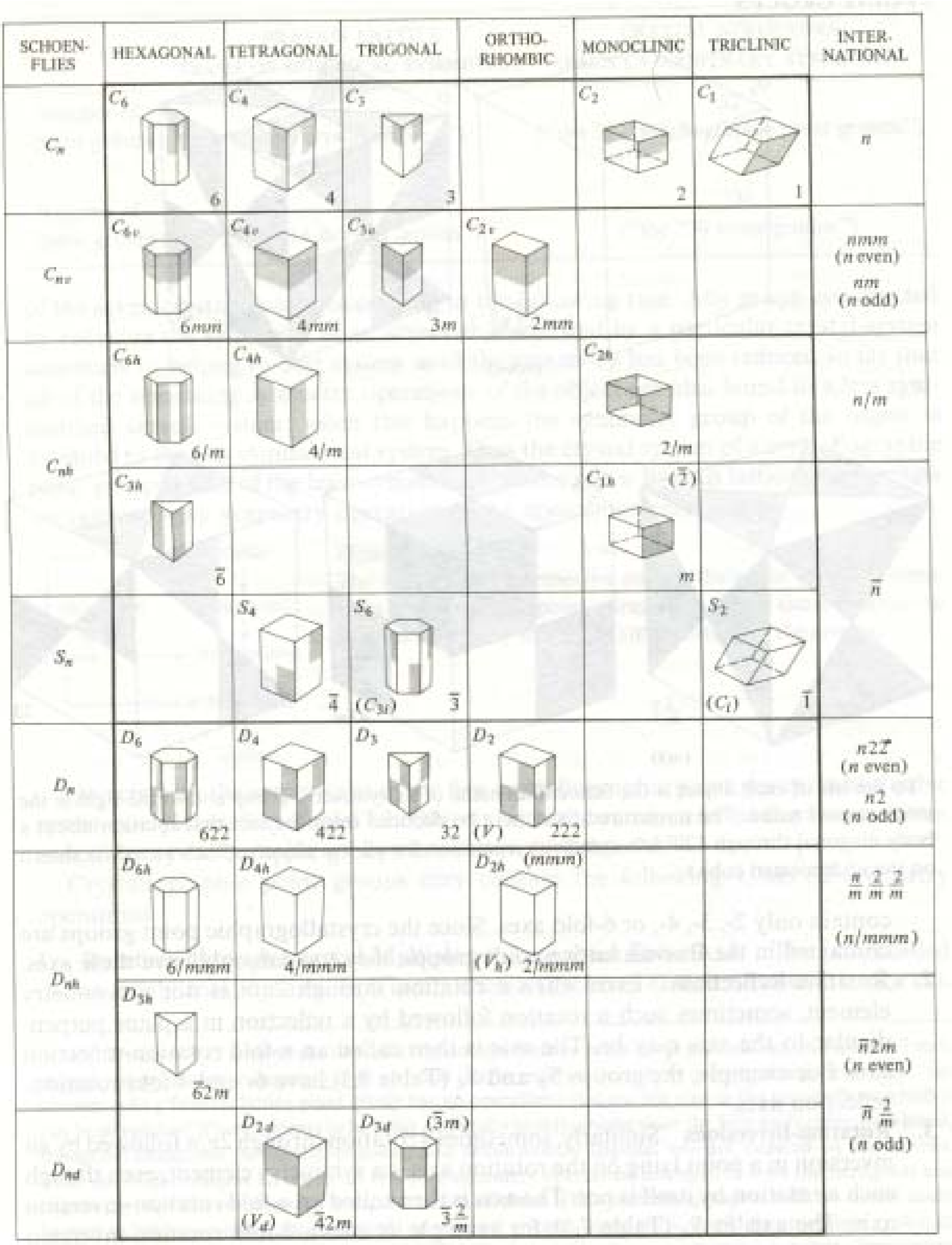
(3) 包含多于一个二度轴的群用 D 或 V 表示。

(4) 具有多于一个$n > 2$的对称轴的群，用 T 或 O 表示。

(5) 如有水平镜面垂直于某个转动主轴，用下标 h 表示；对于平分两个水平二度轴的夹角的垂直镜面，用下标 d 表示；这两个水平二度轴与主转动轴垂直。所谓主动轴是指具有最高度对称性的转轴。

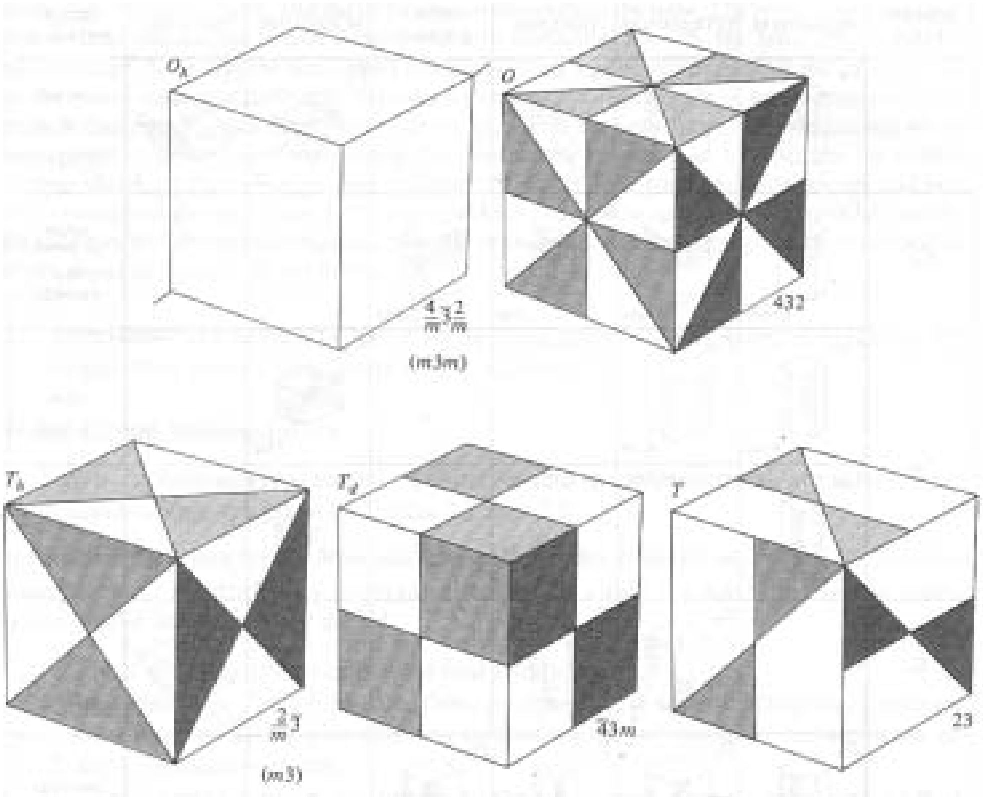
(6) 如有中心反演对称，用下标 i 表示。

32 个点群的对称性总结如下图：



[a] Table caption on p. 123.

加上立方晶系的 5 个点群：T，T_h，T_d，O，O_h，共 32 个点群。



晶体中的空间群

平移群

平移对称操作：

平移一个布拉伐格子的晶格矢量

$$\boldsymbol{t}_{l_1,l_2,l_3} = l_1\boldsymbol{a}_1 + l_2\boldsymbol{a}_2 + l_3\boldsymbol{a}_3$$

晶体自身重合，称为平移对称操作。

平移群：

所有布拉伐格子的晶格矢量所对应的的平移对称操作的集合，组成平移群。

空间群

晶体中所有平移对称操作和点群对称操作分集合，组成空间群。

点空间群:

由一个平移群和一个点群对称操作组合而成。它的一般对称操作可以写成$\left(\boldsymbol{R}\middle|\boldsymbol{t}_{l_1,l_2,l_3}\right)$具体的分析表明，共有 73 种不同的点空间群。

复杂空间群：

在复杂空间群中，环绕格点进行 R 点群对称操作后，再进行由 $\tau_{\boldsymbol{R}} + \boldsymbol{t}_{l_1,l_2,l_3}$ 组成的平移操作，其中 $\boldsymbol{t}_{l_1,l_2,l_3} = l_1\boldsymbol{a}_1 + l_2\boldsymbol{a}_2 + l_3\boldsymbol{a}_3$ 为平移对称操作，而 $\tau_{\boldsymbol{R}}$ 只是平移操作。$\left(\boldsymbol{R}\middle|\tau_{\boldsymbol{R}} + \boldsymbol{t}_{l_1,l_2,l_3}\right)$

空间群国际符号说明

空间群符号由两部分组成，第一部分由大写字母表示点阵类型其中 P 表示简单格子；I 表示体心格子；F 表示面心格子；对有底心的正交格子，用 A、B、C 表示与 a, b, c 轴垂直的面具有面心；三角晶系用 R 代替 P。第二部分除点群符号外，还包括微观对称操作的螺旋轴 n_m 和滑移面符号。螺旋轴 n_m 表示沿 n 次对称轴旋转 $2\pi/n$，再沿轴平移 m/n 轴长度的旋转－平移对称操作；包括 2_1 （又分为 $a/2$, $b/2$, $c/2$), $3_1, 3_2, 4_1, 4_2, 4_3, 6_1, 6_2, 6_3, 6_4, 6_5$；滑移面为先以一平面为镜面作反映操作，再将反映后的

图形沿平面的某一方向滑动某一距离的操作，操作时借助的平面称为滑移面。反映后沿 ***a, b, c*** 三个轴矢方向滑动时分别记为 *a*，*b*，*c*。沿单胞面对角线或体对角线方向滑动其 1/2 长度时记为 *n*， 滑动其 1/4 长度时记为 *d*。

点群国际符号说明　国际符号由一个或两个整数以及字母 *m* 依适当的次序排列构成。其中数字 X 或字母 *m* 可能重复出现。例如 $m3m$ 表示全对称立方群、$\frac{6}{m}mm$ 表示全对称六角点群。

X	单独的旋转对称轴
$\bar{X}$	单独的旋转反演轴
$\frac{X}{m}$	旋转对称轴垂直于反映对称面
X*m*	旋转对称轴含于反映对称面
$\bar{X}m$	旋转反演轴含于反映对称面
X2	对称轴 X 及垂直于它的二重轴
$\frac{X}{m}m$	旋转对称轴及两类反映面，

如出现第二个字母 *m*，表示存在第二个或第二组反映对称面，它与第一组反映对称面不等价。如 $\frac{6}{m}mm$。

熊夫利斯符号和国际符号对照

熊夫利斯符号	国际符号	全写	熊夫利斯符号	国际符号	全写
C_1	1	1	C_{3i}	$\bar{3}$	$\bar{3}$
C_i	$\bar{1}$	$\bar{1}$	C_{3v}	$3m$	$3m$
C_s	m	m	D_3	32	32
C_2	2	2	D_{3d}	$\bar{3}m$	$\bar{3}\frac{2}{m}$
C_{2h}	$\frac{2}{m}$	$\frac{2}{m}$	C_{3h}	$\bar{6}$	$\bar{6}$
C_{2v}	mm	$2mm$	C_6	6	6
$D2$	222	222	C_{6h}	$\frac{6}{m}$	$\frac{6}{m}$
D_{2h}	mmm	$\frac{2}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$	D_{3h}	$\bar{6}2m$	$\bar{6}2m$
S_4	$\bar{4}$	$\bar{4}$	C_{6v}	$6mm$	$6mm$
C_4	4	4	D_6	62	622
C_{4h}	$\frac{4}{m}$	$\frac{4}{m}$	D_{6h}	$\frac{6}{m}mm$	$\frac{6}{m}\frac{6}{m}\frac{6}{m}$
D_{2d}	$\bar{4}2m$	$\bar{4}2m$	T	23	23
C_{4v}	$4mm$	$4mm$	T_h	$m3$	$\frac{2}{m}\bar{3}$
D_4	42	422	T_d	$\bar{4}3m$	$\bar{4}3m$
D_{4h}	$\frac{4}{m}mm$	$\frac{4}{m}\frac{4}{m}\frac{4}{m}$	O	43	432
C_3	3	3	O_h	$m3m$	$m3m$

表面结构
实际晶体总是有表面的。在垂直于晶体表面的方向上晶体的周期性被破坏，而沿着表面（通常规定为 *x-y* 平面）却保持二维的周期性。同样可以引入二维的布拉伐格子：

$$\{l_1\boldsymbol{a}_1 + l_2\boldsymbol{a}_2\} \tag{4.8}$$

如果晶体内部的布拉伐格子为面心立方，则晶体表面为 (100) 面时，表面的布拉伐格子为正方格子；晶体表面为 (111) 面时，表面的布拉伐格子为密排六角格子。表面对称性：表面二维晶格也有点群

对称性，对称素只有 6 个，与表面垂直的转轴可以是 n 重转轴，由于平移对称性的限制，n 只能是 1, 2, 3, 4, 6。另一个可能的对称素是镜面反射 m，反射面与表面垂直。这 6 个对称素组成 10 种二维点群。二维晶格有四个晶系：斜方、长方、正方和六角，五种布拉伐格子：简单斜方、简单长方、中心长方、简单正方和简单六角。

表面再构　表面原子的规则排列往往不是晶体内部原子规则排列的延续，所谓表面实际上是晶体的三维周期性结构和真空之间的过渡层，在这个过渡层内原子排列甚至化学组成可能与晶体内部不完全相同。如果用 $\boldsymbol{a}_1, \boldsymbol{a}_2$ 表示晶体内部与表面平行的晶面上的两个基矢，$\boldsymbol{a}_1^s$，$\boldsymbol{a}_2^s$ 表示表面二维晶格的基矢，这两组基矢可能是不相同的。这种现象称为表面的再构。有两种典型的情况，一种是两组基矢相互平行，可以表示为 $\boldsymbol{a}_1^s = p\boldsymbol{a}_1$，$\boldsymbol{a}_2^s = q\boldsymbol{a}_2$ 这时表面的再构用符号 $R(hkl)_{p\times q}$ 表示，其中 R 表示晶体材料，(hkl)表示晶面的密勒指数。例如 $\mathrm{Si}(111)_{7\times7}$ 表示硅 (111) 表面原子排列的周期为晶体内部的 7 倍。另一种典型的情况为两组基矢不相互平行，但夹角相同，相当于旋转了一定的角度θ，这时的标记为 $R(hkl)_{p\times q-\theta(S)}$，其中下脚标括号中的 S 表示表面的吸附原子。例如 $\mathrm{Ni}(100)_{\sqrt{2}\times\sqrt{2}-45^\circ(s)}$。

不同的表面处理条件可以得到不同的再构表面，表面的再构往往与表面原子的弛豫和其它原子的吸附有关。所谓弛豫是指表面原子受力情况与晶体内部不同，因而常常会有相对于表面的位移，使相同的能量降低。

习题

6.1 由于晶体周期性的限制，证明晶体旋转对称轴的转角只能是 $2\pi/n$; $n = 1, 2, 3, 4, 6$ 五种。

1.11 证明六角晶体的介电常数张量为

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_1 & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_2 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_2 \end{pmatrix}$$

第七讲： 晶体的结合（上）

晶体的结合能

分散的原子相互结合成晶体的根本原因在于这些原子结合起来后整个系统具有更低的能量。**在结合过程中，有一定的能量 W 释放出来，称为晶体的结合能**。如果以分散的原子作为计量相互作用势能的零点，则 $-W$ 就是结合成晶体后系统的相互作用势能（内能）。

各种不同的晶体，其结合力的类型和大小是不同的。但是在任何晶体中，两个原子之间的相互作用力或相互作用势与它们之间距离的关系在定性上是相同的。晶体中原子的相互作用可以分为两大类，即吸引作用和排斥作用。吸引作用是异性电荷之间的库仑引力，排斥作用是由于同性电荷之间的库仑斥力和泡利原理引起的排斥。在某一适当的距离，两种力平衡，晶格处于稳定状态。两个原子的相互作用势能通常可以用幂函数描述：

$$u(r) = -\frac{A}{r^m} + \frac{B}{r^n} \tag{7.1}$$

此处 r 为两个原子之间的距离，A, B, m, n 皆为大于零的常数，第一项表示吸引能，第二项表示排斥能。由势能 $u(r)$可以计算相互作用力：

$$f(r) = -\frac{du(r)}{dr} \tag{7.2}$$

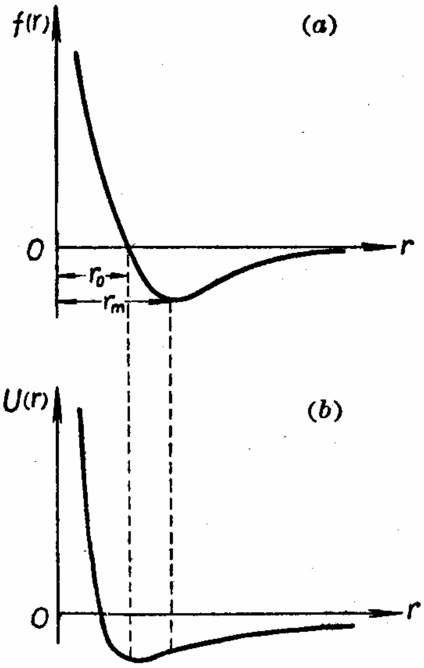


图 7.1 两个原子之间的相互作用力或相互作用势与它们之间距离的关系

相互作用力为零时晶格最稳定，由此可以决定原子之间的平衡距离 r_0：

$$\left(\frac{du(r)}{dr}\right)_{r_0} = 0 \tag{7.3}$$

内能是晶体体积的函数，设开始原子相距很远，逐渐被压缩相互靠近，体积逐渐缩小，系统的相互作用势能 U 逐渐下降，体积缩小到一定程度时，相互作用势能达到极小值。这时如果再压缩系统，排斥的作用转变为主要的，相互作用势能将上升。根据功能原理，系统温度不变时外界作功 $p(-dV)$ 等于相互作用势能的增加 dU：

$$p = -\frac{dU}{dV} \tag{7.4}$$

在一般情况下，晶体受到的仅是大气压力 p_0，由于数量级为大气压的压力对一般固体体积的影响很小，因此可以近似看作零。由上式得：

$$-\frac{dU}{dV} = p_0 \approx 0 \tag{7.5}$$

这个关系确定了平衡晶体的体积。

体积弹性模量的定义为：

$$B = -V_0\left(\frac{dp}{dV}\right)_{V_0} \tag{7.6}$$

其中 p 为压力，$-dV/V$ 为相对体积变化。压缩系数 k 是体积弹性模量的倒数。根据 $dU=-pdV$ 可得：

$$B = V_0\left(\frac{d^2U}{dV^2}\right)_{V_0} \tag{7.7}$$

离子性结合

离子晶体由正负离子组成，典型的离子晶体如 NaCl，正负离子中正负离子相间排列，使每一种离子以异号的离子为最近邻，因此库仑作用的总效果是吸引的。离子晶体吸引相互作用势能主要就是这种库仑吸引，范德瓦尔斯吸引部分只给出很小的贡献。大约只有百分之一或二。正负离子都具有满的电子壳层结构，当两个满电子壳层的离子相互接近到它们的电子分布发生交叠时，由于泡利原理会产生强烈的排斥作用。

马德隆能

离子晶体相互作用势能的主要贡献是库仑相互作用静电势能，称为马德隆能。以 NaCl 晶体为例，正负离子具有球形对称的满壳层结构，考虑库仑作用时可以看作点电荷。先考虑一个处于坐标原点的正离子的平均库仑能。如果令 r 表示最近邻离子的距离，这个能量为：

$$\frac{1}{2}\sum_{n_1,n_2,n_3}\frac{q^2(-1)^{n_1+n_2+n_3}}{4\pi\varepsilon_0\left(n_1^2r^2+n_2^2r^2+n_3^2r^2\right)^{1/2}} \tag{7.8}$$

很容易验证，凡负离子格点：

$$n_1+n_2+n_3=\text{奇数} \tag{7.9}$$

正离子格点：

$$n_1+n_2+n_3=\text{偶数} \tag{7.10}$$

计算负离子库仑能的方法是完全相似的，只需要将正离子的结果改变电荷符号，不影响这种能量的结果。因此一对正负离子的能量，或一个原胞中理论值的能量恰好为上述结果的 2 倍：

$$\frac{q^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\sum_{n_1,n_2,n_3}\frac{(-1)^{n_1+n_2+n_3}}{\left(n_1^2+n_2^2+n_3^2\right)^{1/2}} = -\frac{\alpha q^2}{4\pi\varepsilon_0 r} \tag{7.11}$$

其中求和为一无量纲数值，完全取决于晶格结构，它是一个负值，因此写成－α，α称为马德隆常数。

例题 7.1 证明两种一价离子组成的一维晶体的马德隆常数为：2 ln 2。

解：

$$\alpha = 2\sum_{1}^{\infty}\frac{(-1)^{n+1}}{n} = 2\times\left(1-\frac{1}{2}+\frac{1}{3}-\frac{1}{4}+\cdots\right) = 2\ln 2$$

中性组合法

马德隆提出了有效地计算此常数的中性组合法。其物理基础为：将离子晶体分成很多完全相同的电中性区域，以二维 NaCl 晶体为例，电中性区域可以取为以某一 Cl^-离子为中心到任意离子的距离为半边长的正方形区域。半边长为 n 倍最短离子间距的中性区称为 n 级近似的中性区。选定某一中性区的中心 Cl^-离子，其它所有中性区域和此中心 Cl^-离子的相互作用势能可以忽略，只需计算选定中性区域内的所有其它离子和中心 Cl^-离子之间的相互作用势能，由此确定的马德隆常数随近似级数的增加迅速收敛。一般取 2 级近似就可以得到足够的精度。

例题 7.2 计算二维 NaCl 晶体的马德隆常数。二级近似具体计算如下：

点指数 (n_1n_2)	01	11	02	12	22
离子数 m	4	4	4	8	4
电荷因子 z	＋	－	－	＋	－
距离因子 d	1	$\sqrt{2}$	2	$\sqrt{5}$	$\sqrt{8}$
边界因子 γ	1	1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$

则马德隆常数为：

$$\alpha = \sum \frac{zm\gamma}{d} = 1.607$$

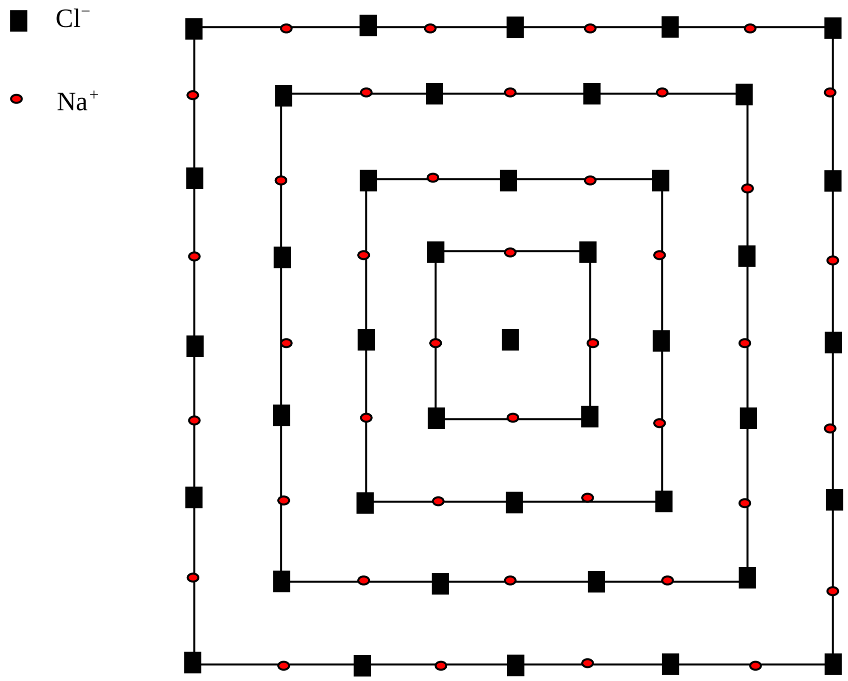


图 3.3.2 二维 NaCl 晶体

几种常见的三维离子晶体的马德隆常数为：1.748 (NaCl), 1.763 (CsCl), 1.638 (ZnS)。

离子晶体的相互作用能 设离子晶体包含 N 个原胞，综合考虑到马德隆能和交叠排斥能，总相互作用势能为：

$$U(r) = N\left[-\frac{\alpha q^2}{4\pi\varepsilon_0 r} + \frac{B}{r^n}\right] = N\left[-\frac{A}{r} + \frac{B}{r^n}\right] \tag{7.12}$$

由相互作用能取极小值的条件可得平衡但是最近邻距离 r_0：

$$\frac{A}{r_0^2} - \frac{nB}{r_0^{n+1}} = 0 \tag{7.13}$$

因此可得 A 和 B 之间的关系，代入总相互作用势能公式可得离子晶体结合能为：

$$W = -U(r_0) = \frac{N\alpha q^2}{4\pi\varepsilon_0 r_0}\left(1 - \frac{1}{n}\right) \tag{7.14}$$

几种典型的离子晶体的排斥势能常数 n 的数值为：7.77 (NaCl), 8.09 (BaBr), 8.69 (KCl), 8.85 (KBr), 9.13 (RbCl)和 9.00 (RbBr)。由此可见总相互作用势能主要取决于库仑能，排斥能只占库仑能的 $1/n$。

NaCl 晶体的弹性模量

$$K = \frac{Nr_0^3}{2}\left[\frac{d}{dNr^3}\left(\frac{d}{dNr^3}N\left(-\frac{A}{r} + \frac{B}{r^n}\right)\right)\right]_{r=r_0}$$

$$= \frac{r_0}{18}\left[\frac{d}{dr}\left(\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(-\frac{A}{r} + \frac{B}{r^n}\right)\right)\right]_{r=r_0}$$

$$= \frac{r_0}{18}\left[\left(\frac{d}{dr}\frac{1}{r^2}\right)\frac{d}{dr}\left(-\frac{A}{r} + \frac{B}{r^n}\right)\right]_{r=r_0} (=0) + \frac{1}{18r_0}\frac{d^2}{dr^2}\left(-\frac{A}{r} + \frac{B}{r^n}\right)_{r=r_0} \tag{2-13}$$

$$K=\frac{1}{18r_0}\left\{-\frac{2A}{r_0^3}+\frac{n(n+1)B}{r_0^{n+2}}\right\}=\frac{1}{18r_0}\left\{-\frac{2A}{r_0^3}+\frac{n(n+1)AB}{r_0^3 nB}\right\}=\frac{(n-1)A}{18r_0^4}=\frac{(n-1)\alpha q^2}{4\pi\varepsilon_0\times 18r_0^4} \tag{2-14}$$

实验测定离子晶体的结合能

从实验中可以测定弹性模量 K，就可以由上式确定排斥势中的参数 n，根据实验确定的 n 可以计算结合能。

晶体共价结合

氢分子的量子理论

两个氢原子各有一个电子在 1s 轨道上，两个原子结合在一起时，可以形成所谓成键态和反键态。

设想有互为临近的氢原子 A 和氢原子 B，当他们是自由原子时，各有一个价电子，归一化波函数分别用φ_A, φ_B 表示，能量本征方程为：

$$H_A\varphi_A=\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V_A\right)\varphi_A=\varepsilon_A\varphi_A \tag{2-15}$$

$$H_B\varphi_B=\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V_B\right)\varphi_B=\varepsilon_B\varphi_B \tag{2-16}$$

其中 V_A, V_B 为作用在电子上的库仑势。

当两个氢原子相互靠近，波函数交叠，形成共价键，这时每个电子均为 A 原子和 B 原子共有，电子的哈密顿量为：

$$H=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2+V_{A1}+V_{A2}+V_{B1}+V_{B2}+V_{12} \tag{2-17}$$

其中下脚标 1，2 分别表示两个电子，忽略电子与电子之间的相互作用 V_{12}，电子的哈密顿量可以分解为两部分，每部分只与一个电子坐标有关，设$\psi(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)=\psi_1(\mathbf{r})\psi_2(\mathbf{r})$可以分离变量。

$$H_i\psi_i=\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2+V_{Ai}+V_{Bi}\right)\psi_i=\varepsilon_i\psi_i \quad i=1,2 \tag{2-18}$$

这是单电子波动方程，它的解称为分子轨道。因为 A 和 B 都是氢原子，原子能级$\varepsilon_A=\varepsilon_B=\varepsilon_0$。分子轨道的波函数可以选原子波函数的线性组合（LCAO）：

$$\psi_+=C_+(\varphi_A+\varphi_B) \tag{2-19}$$

$$\psi_-=C_-(\varphi_A-\varphi_B) \tag{2-20}$$

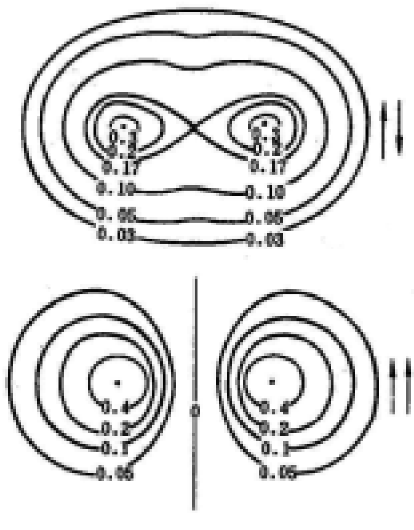


图 2－2　H_2 分子中电子云的等密度线图

如图 2－2 所示，对于成键态，电子云密集在两个原子核之间，而对于反键态，两个原子核之间的电子云密度减小。进一步计算两个轨道的能量：

$$\varepsilon^{+}=\frac{\int\psi_{+}^{*}H\psi_{+}d\mathbf{r}}{\int\psi_{+}^{*}\psi_{+}d\mathbf{r}}=2C_{+}^{2}\left(H_{aa}+H_{ab}\right) \tag{2-21}$$

$$\varepsilon^{-}=\frac{\int\psi_{-}^{*}H\psi_{-}d\mathbf{r}}{\int\psi_{-}^{*}\psi_{-}d\mathbf{r}}=2C_{-}^{2}\left(H_{aa}-H_{ab}\right) \tag{2-22}$$

其中：

$$H_{aa}=\int\varphi_{A}^{*}H\varphi_{A}d\mathbf{r}=\int\varphi_{B}^{*}H\varphi_{B}d\mathbf{r}\approx\varepsilon_{0} \tag{2-23}$$

$$H_{ab}=\int\varphi_{A}^{*}H\varphi_{B}d\mathbf{r}=\int\varphi_{B}^{*}H\varphi_{A}d\mathbf{r}<0 \tag{2-24}$$

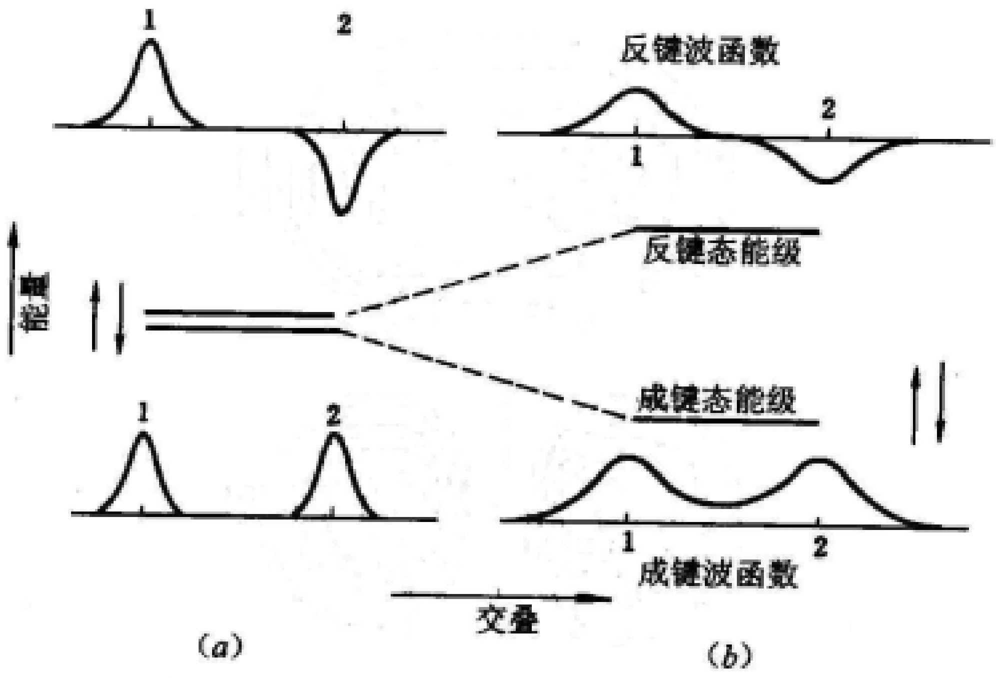


图 2－3　成键态和反键态

成键态与反键态

由于 H_{ab} 表示负电子云和正原子核之间的库仑相互作用，因此小于零。使得成键态的能量相对于原子能级 ε_0 低了。其物理原因是由于是成键态中电子云密集在两个原子核之间，同时受两个原子核的库仑吸引作用。反键态的能量相对于原子能级 ε_0 升高了。其物理原因是由于是成键态中电子云密集在每个原子核周围，电子云之间的库仑排斥作用使能量升高。如图 2－3 所示。

共价键

成键态上可以填充自旋相反的两个电子，所以如果原子 A 和原子 B 的 φ_A 和 φ_B 态上各有一个电子时，两个电子可以同时填充在成键态上， 自旋取相反方向，使体系的能量下降。这样一对为两个原子所共有的自旋相反配对的电子结构称为共价键。

共价结合的特点

共价晶体是由共价键结合起来的晶体。共价结合具有的两个基本特征：饱和性和方向性。饱和性是指一个原子只能形成一定数目的共价键。方向性是指原子只在特定方向上形成共价键。

共价键的饱和性： 原子形成共价键的数目取决于其未配对的价电子数。根据这个原则，价电子壳层如果不到半满，所有的电子都可以是未配对的，因此，能形成共价键的数目与价电子的数目相等。当价电子壳层超过半满时，由于泡利原理，部分电子必须自旋相反配对。如果加上 8-N 个价电子，所有价电子全部配对，因此未配对电子数为 8-N。满壳层的原子不能形成共价键。

共价键的方向性： 共价键的强弱决定于形成共价键的两个电子轨道相互交叠的程度，H_{ab} 是重叠积分，只是在 φ_A 和 φ_B 均不为零的区域，对积分才有贡献，因此，一个原子是在价电子波函数最大的方向上形成共价键。

碳原子的杂化轨道

以金刚石为例，碳原子有 6 个电子，在基态 4 个电子填充了 1s 和 2s 轨道，剩下两个电子在 2p 壳层。在这种情况下只有两个 2p 电子是未配对的，但是在金刚石中，每个碳原子于近邻的 4 个碳原子以共价键结合。这种情况实际表明，金刚石中的共价键不是以上述碳原子的基态为基础的，而是由 2s 和 2p 波函数组成的新的电子状态组成的。

SP^3 杂化轨道

$$\begin{aligned}
\psi_{h_1} &= \frac{1}{2}\left(\varphi_{2s}+\varphi_{2p_x}+\varphi_{2p_y}+\varphi_{2p_z}\right) \\
\psi_{h_2} &= \frac{1}{2}\left(\varphi_{2s}+\varphi_{2p_x}-\varphi_{2p_y}-\varphi_{2p_z}\right) \\
\psi_{h_3} &= \frac{1}{2}\left(\varphi_{2s}-\varphi_{2p_x}+\varphi_{2p_y}-\varphi_{2p_z}\right) \\
\psi_{h_4} &= \frac{1}{2}\left(\varphi_{2s}-\varphi_{2p_x}-\varphi_{2p_y}+\varphi_{2p_z}\right)
\end{aligned} \tag{2-25}$$

当电子处于杂化轨道时，能量比碳原子基态提高了，但是经过杂化以后，成键的数目增多了，而且由于电子云更加密集在四面体顶角方向上，使得成键能力更强了。形成共价键时能量的下降，足以补偿轨道杂化的能量。

电离度

对于立方硫化锌（闪锌矿）结构，类似于金刚石结构，但是基元中的两个原子不同，所形成的共价键包含有离子键的成份。以重要的半导体材料 GaAs 为例，它们的离子实分别为带+3e 的离子 Ga^{3+}和+5e 的离子 As^{5+}。每一对 Ga 和 As 有 8 个电子。如果是完全的共价结合，共价键上的每对电子均分在两个邻近的原子上，总起来看，Ga 原子有一个负电荷，As 原子有一个正电荷，形成 $Ga^{1-}As^{1+}$。如果是完全的离子结合，意味着 Ga 原子有 3 个价电子转移到 As 原子上，形成 $Ga^{3+}As^{3-}$。而实际情况是介于二者之间的。通常引入有效离子电荷 q^*，可以用成键态波函数讨论有效离子电荷。波函数 $\psi = c(\varphi_A + \lambda\varphi_B)$ 意味着在 A 原子和 B 原子上电子的几率 P_A 和 P_B 分别为：

$$P_A = \frac{1}{1+\lambda^2} \tag{2-36}$$

$$P_B = \frac{\lambda^2}{1+\lambda^2} \tag{2-37}$$

因此 Ga 原子（B 原子）和 As 原子（A 原子）的有效电荷分别为为：

$$q_B^* = \left(3-8\frac{\lambda^2}{1+\lambda^2}\right) \tag{2-38}$$

$$q_A^* = \left(5-8\frac{1}{1+\lambda^2}\right) \tag{2-39}$$

原则上，如果能求出λ的值就可以得到有效离子电荷的数值，也可以由实验测定。

电离度和原子的负电性

通常引入电离度（ionicity）来描述共价结合中离子性的成份。有 3 种不同标度电离度的方式。卡尔森（C. A. Coulson）定义电离度 f_i 为：

$$f_i = \frac{P_A - P_B}{P_A + P_B} = \frac{1-\lambda^2}{1+\lambda^2} \tag{2-40}$$

显然对于完全的共价结合$\lambda = 1$，$f_i = 0$；对于完全的离子结合$\lambda = 0$，$f_i = 1$。当共价结合中含有离子键成份时，f_i 介于 0 和 1 之间，f_i 数值越大，表明离子键成份越多。

泡令（L. Pauling）根据原子的负电性定义了另一种电离度的标度方式：

$$f_i = 1 - e^{-(x_A - x_B)^2/4} \tag{2-41}$$

其中 x_A 和 x_B 分别为原子 A 和原子 B 的负电性。原子的负电性定义为：

负电性 $= 0.18 \times$ (电离能 ＋ 亲和能)　(单位为 eV)

电离能为原子失去一个电子所必须的能量，亲和能是一个中性原子获得一个电子成为负离子时所放出的能量。系数 0.18 的选择只是为了使 Li 的负电性为 1，没有原则上的意义。

菲利蒲 (J. C. Phillips) 把成键态和反键态之间的能隙E_g看成是共价结合成份的贡献E_h和离子结合成份的贡献 C 的组合，它们之间的关系为：

$$E_g^2 = E_h^2 + C^2 \tag{2.42}$$

E_h和 C 可以从光学系数的实验结果中分析得到。菲利蒲定义电离度为：

$$f_i = \frac{C^2}{E_h^2 + C^2} \tag{2.43}$$

共价结合晶体结合能的理论计算远比离子晶体复杂。一般用 Hohenberg-Kohn 和 Kohn-Shen 局域密度泛函理论计算，对各类半导体材料的结合能、晶格常数和体积弹性模量计算的结果，与实验符合得相当好。

离子半径

在量子力学中，电子在空间某一点出现的几率与在该点的电子波函数模的平方成正比。这样很难确定离子的半径。但是，在单质金属中，可以通过 X 射线衍射测定相邻两原子间的距离，可以假定金属原子半径为此距离的一半。但是对离子晶体来说，通过 X 射线衍射测定相邻两离子间的距离后，还是很难确定正负离子的半径。根据实验结果，NaF 和 KF 晶体的离子间距分别为 2.31Å Å 和 2.66 Å，相差 0.35 Å，NaCl 和 KCl 晶体的离子间距相差 0.33 Å，NaBr 和 KBr 晶体的离子间距相差 0.32 Å。这个差数近似为一常数，可以假定这个差数就是钠离子和钾离子的半径差值。看来离子似乎有一个确定的半径。

常用的离子半径有高希米特(Goldschmidt)半径，泡林(Pauling)半径和察卡里逊(Zachariasen)半径。

泡林将具有相同电子数的离子归为一个等电子系列，例如：N^{---}, O^{--}, F^-, Ne, Na^+, Mg^{++}, Al^{+++}, ···。他认为离子半径主要取决于最外层电子的分布，而对于等电子离子，离子半径还与作用于其上的有效核电荷$(Z-S)$出正比：

$$R_1 = \frac{C_n}{Z-S} \tag{5.15}$$

式中 R_1 称为单价半径，C_n 是由外层电子主量子数 n 所决定的一个常数，S 为屏蔽常数，由实验确定，Z 为原子序数。

例如，NaF 的离子间距由 X 射线衍射测定为 2.31 Å，, Na^+和 F^-属 Ne 的等电子离子，这种结构的屏蔽常数 $S = 4.52$，于是有：

$$\begin{cases} R_{N_a^+} = \dfrac{C_n}{11-4.52} = \dfrac{C_n}{6.48} \\ R_{F^-} = \dfrac{C_n}{9-4.52} = \dfrac{C_n}{4.48} \\ R_{N_a^+} + R_{F^-} = 2.31\,\text{Å} \end{cases} \tag{5.15}$$

解此方程组可得：$R_{N_a^+} = 0.95\,\text{Å}$，$R_{F^-} = 1.36\,\text{Å}$，$C_n = 6.2$。泡林还利用 KCl, RbBr, CsI, 按照相同的方法计算得到了一系列的单价半径，再由公式：

$$R_\eta = R_1 \cdot \eta^{-2/(n-1)} \tag{5.16}$$

换算成多价离子的晶体半径 R_η，式中 n 为离子晶体的晶格参量玻恩指数，η 为离子的价数。下表为泡林单价半径、晶体半径和高希米特半径的对照表：(单位为 Å)

		Li^+	Be^{++}	O^{--}	F^-	Na^+	Mg^{++}	Al^{3+}	Si^{4+}
泡林半径	单价	0.60	0.44	1.76	1.36	0.95	0.82	0.72	0.65
	晶体	0.60	0.31	1.40	1.36	0.95	0.65	0.50	0.41
高希米特半径		0.78	0.34	1.32	1.33	0.98	0.78	0.57	0.39
				S^{--}	Cl^-	K^+	Ca^{++}	Sc^{3+}	Ti^{4+}
泡林半径	单价			2.19	1.81	1.33	1.18	1.06	0.96
	晶体			1.84	1.81	1.33	0.99	0.81	0.68

高希米特半径			1.74	1.81	1.33	1.06	0.83	0.64
			Se^{--}	Br^{-}	Rb^{+}	Sr^{++}	Y^{3+}	Zr^{4+}
泡林半径	单价		2.32	1.95	1.48	1.32	1.20	1.09
	晶体		1.98	1.95	1.48	1.13	0.93	0.80
高希米特半径			1.91	1.96	1.49	1.27	1.06	0.87

察卡里逊给出了离子间距 D_N，正、负离子半径 R_+、R_-的关系：

$$D_N = R_+ + R_- + \Delta_N \tag{5.18}$$

其中 Δ_N 是配位数为 N 的校正值，室温时为：

N	1	2	3	4	6	8	12
Δ_N	-0.50	-0.31	-0.19	-0.11	0	0.08	0.19

习题

2.2 讨论使离子电荷加倍所引起的对 NaCl 晶格常数及结合能的影响。（排斥势看作不变）

2.3 若一晶体的相互作用能可以表示为

$$U(r) = -\frac{\alpha}{r^m} + \frac{\beta}{r^n}$$

试求(1) 平衡间距 r_0

(2) 结合能 W（单个原子的）

(3) 体弹性模量

(4) 若取 $m=2$，$n=10$，$r_0=3$ Å，$W=4$eV，求α，β值。

此题建议改为：

若一简单晶体的相邻两原子间的相互作用能可以表示为

$$U(r) = -\frac{\alpha}{r^m} + \frac{\beta}{r^n}$$

试求(1) 平衡间距 r_0

(2) 结合能 W（单个原子的）

(3)体弹性模量。假设原胞的体积可以写成 γr_0^3，晶体的原胞数为 N。

(4) 若取 $m=2$，$n=10$，$r_0=3$ Å，$W=4$eV，求α，β值。

2.4 经过 sp3 杂化后形成的共价键，其方向沿立方体的四条对角线，求共价键之间的夹角。

7.1 说明使用中性组合法计算马德隆常数的物理基础。用中性组合法计算三维维 NaCl 晶体的马德隆常数。取二级近似。

第八讲： 晶体的结合（下）

金属性结合

原子结合成金属时，原来属于各原子的价电子不再束缚在原子上，而转变为在整个晶体中运动，它们的波函数遍及整个晶体。金属的导电性、导热性等都是和共有化电子可以在整个晶体中自由运动有关的。金属结合的特征性质是金属中价电子的动能与自由原子相比有所降低。碱金属可以想象为淹没在近均匀负电荷海洋中的正电荷阵列。负电子云和正离子实之间存在库仑吸引作用，显然体积越小，库仑吸引作用就越强，库仑相互作用的能量越低。排斥作用有两个来源：当体积缩小，共有化电子密度 n 增加的同时，它们的动能也增加，根据托马斯－费米统计，动能正比于 $n^{2/3}$；另一方面，当原子实相互接近到它们的电子云发生显著交叠时，由于泡利原理会产生强烈的排斥作用。晶体的平衡是依靠库仑吸引和这两种排斥作用决定的。

由于金属结合没有方向性和饱和性，金属结合首先是一种体积效应，原子愈紧凑，库仑能就愈低。因此很多金属元素采取面心立方或六角密积结构，它们都是排列最紧密的晶体结构，体心立方也是比较普通的金属结构。

金属结合能也可以用泛函理论来计算，对各种金属材料的结合能、晶格常数和体积弹性模量计算的结果，与实验符合得相当好。

范德瓦尔斯结合

惰性气体原子的电离能很高，因此它们形成最简单的晶体，其中电子分布接近于自由原子的电子分布。原子最外层的电子壳层完全填满，在自由原子中电子电荷的分布是球对称的。晶体中惰性气体原子尽可能紧密地堆积在一起。形成立方密堆积的面心立方结构。只有氦除外。

范德瓦尔斯—伦敦相互作用

在惰性气体晶体中原子间在瞬时相互感生偶极矩，尽管这些感生偶极矩对时间平均为零，但是它们导致惰性气体原子之间微弱的相互吸引。这种相互作用称为范德瓦尔斯－伦敦相互作用。设原子 1 的瞬时偶极矩为 $\boldsymbol{p}_1$，在 r 处产生电场正比于 p_1/r^3，在这个电场作用下原子 2 将感应形成偶极矩 $\boldsymbol{p}_2$ 为：

$$p_2 = \alpha E = \frac{\alpha p_1}{r^3} \tag{2-44}$$

其中α为原子的极化率。两个偶极矩之间的相互作用能为：

$$\frac{p_1 p_2}{r^3} = \frac{\alpha p_1^2}{r^6} \tag{2-45}$$

这时由于相互作用能与 p_1 的平方成正比，随时间平均不为零。这种相互作用随距离增加下降很快，相互作用很弱。

排斥相互作用

当两个原子相互接近时，它们的电荷分布逐渐交叠，使系统的静电能改变。在间距足够近的情况下，交叠能是排斥性的，这大部分是由泡利不相容原理所引起的。当两个原子的电荷分布交叠时，原属于 B 原子的电子倾向于部分占据 A 原子的某些态，这些态本来为 A 原子所占据；A 原子对 B 原子态也有同样的倾向，泡利原理不允许同时占据相同的量子态，因此对于具有闭壳层的原子，其电子分布的交叠只有伴随着部分电子提升到未被占据的高能态才能发生。因此这种电子交叠使系统的总能量增加，而对相互作用能给出排斥性的贡献。

勒纳—琼斯势

通常将间距为 r 的两个惰性气体原子间的相互作用势写成：

$$u(r) = 4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right] \tag{2.47}$$

这就是勒纳－琼斯 (Lennard – Jones) 势。下表给出了 N. Bernardes 所推荐的ε和σ值：

	Ne	Ar	Kr	Xe
ε (eV)	0.0031	0.0104	0.0140	0.0200
σ (Å)	2.74	3.40	3.65	3.98

如果惰性气体晶体内含有 N 个原子，其总的相互作用势能为：

$$U(r)=\frac{1}{2}N(4\varepsilon)\left[A_{12}\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12}-A_6\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right] \quad (2\text{-}48)$$

由于相互作用势能为两个原子所共有，因此有 1/2 的因子。r 表示最近邻原子间的距离。A_{12}、A_6 是只与晶体结构有关的求和常数。下表给出几种典型的晶体结构的结果。

	简单立方	体心立方	面心立方	六角密积
A_6	8.40	12.25	14.45	14.45
A_{12}	6.20	9.11	12.13	12.13

对于所有面心立方结构的惰性气体晶体，平衡晶格常数 r_0 可以从总相互作用势能取极小值的条件得到：

$$r_0/\sigma=1.09$$

Ne、Ar、Kr 和 Xe 的实验观测值分别为 1.14、1.11、1.10 和 1.09，和理论值符合很好，其偏差可以用量子效应来解释。

氢键结合

因为中性的氢只有一个电子，所以它应该只同另外一单个原子形成一个共价键。不过人们知道，在某些条件下，一个氢原子可以受到两个原子的较强的吸引，在这两个原子之间构成所谓的氢键，键能为 0.1eV 的量级。氢键的特征主要是离子性的，并且仅仅在负电性最强的原子（特别是 Fe，O 和 N）之间形成。在氢键极端的离子性形式下，氢原子失去它的电子，交给分子中另一个原子，这个裸露的质子构成氢键。质子的小尺寸只容许有两个最近邻原子，因为邻近质子的诸原子十分靠近，以致两个以上的原子就会彼此干扰，因此氢键仅仅连接两个原子。

氢键是 H_2O 分子间相互作用的一个重要组成部分，并且与电偶极桔的静电吸引共同引起水和冰的特异的物理性质。氢键约束蛋白质分子，使之保持其正常几何排列。

元素和化合物晶体结合的规律

除了外界条件如温度和压力可以有一定影响外，固体结合的性质决定于组成固体的原子结构。

固体结合的性质和原子的负电性密切相关。

原子的负电性在一个周期内表现出由左到右不断增强的趋势。由上到下逐渐减弱。周期表愈往下，一个周期内负电性的差别愈小。

表 2-10 负电性

IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB
Li	Be	B	C	N	O	F
1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
0.9	1.2	1.5	1.8	2.1	2.5	3.0
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br
0.8	1.0	1.5	1.8	2.0	2.4	2.8

周期表左端 I 族元素 Li、Na、K、Rb、Cs 具有最低的负电性，负电性较低的元素对电子的束缚较弱，容易失去电子。其价电子容易摆脱原子的束缚成为共有化电子。他们的晶体是典型的金属。

IV 族至 VI 族元素具有较强的负电性，它们束缚电子比较牢固，获取电子的能力较强，这种情况适于形成共价结合因为形成共价结合的原子并没有失去电子，成键的电子为两个原

子共有。

IV 族元素最典型的结构是金刚石结构，C、Si、Ge 都具有金刚石结构，Sn 在 13oC 以下稳定的相也具有金刚石结构，称为灰锡。

V 族元素原子只能形成 3 个共价键。由于完全依靠每一个原子和 3 个近邻相结合不可能形成一个三维晶格结构，V 族元素晶体的结合具有复杂的性质。一个最典型的结构是 As、Sb、Bi 所形成的层状晶体。晶体中原子首先通过共价键结合成层状结构，它包含上下两层，每层的原子通过共价键与另一层中 3 个原子结合。这种层状结构再迭起来通过微弱的范德瓦尔斯作用结合成三维的晶体。磷和氮则首先形成共价结合的分子，再由范德瓦尔斯作用结合为晶体。

VI 族元素原子只能形成两个共价键，依靠共价键只能把原子连接成一个链结构，硒和碲原子依靠共价键形成螺旋状的长链，长链平行排列靠范德瓦尔斯作用组成为三维晶体。硫和硒可以形成环状分子，再靠范德瓦尔斯作用组成为三维晶体。

VII 族原子只能形成一个共价键，它们依靠共价键只能形成双原子分子，然后通过范德瓦尔斯作用结合为三维晶体。

VIII 族的惰性气体原子在低温下可以凝成晶体，由于他们具有稳固的满壳层结构，所以完全依靠微弱的范德瓦尔斯作用把原子结合起来，形成典型的范德瓦尔斯晶体。

化合物晶体

不同金属元素之间依靠金属性结合形成合金固溶体。由于金属性结合的特点，它们和一般化合物不同，所包含不同元素的比例不是严格限定的，而可以有一定的变化范围，甚至可以按任意比例形成合金，这个特点对于合金在技术上的广泛利用具有重要意义。

I—VII 族的碱金属卤化物具有 NaCl 或 CsCl 的典型的离子晶体结构。一般为绝缘体。

II—VI 化合物中 ZnS 具有闪锌矿或纤维锌矿结构，是绝缘体。CdSe 是半导体，HgTe 是导电性较强的半导体。

III—V 族化合物，从 AlP 到 InSb 半导体导电性逐步增强。

例题 8.1 在量子固体中起主导作用的排斥能是原子的零点能。考虑晶态 H_e^4 的一个粗略的一维模型：每个氦原子局限在一段长为 L 的线段上。基态时，这线段取为粒子波函数的半波长。(1) 求每个粒子的零点动能。(2) 推导维持该线段不发生膨胀所需的力。(3) 在平衡时，动能引起的膨胀倾向被范德瓦尔斯相互作用所平衡，粗略地给出最近邻的范德瓦尔斯能为 $U(L) = -1.6L^{-6}\times 10^{-60}$ erg，其中 L 以 cm 为单位，求 L 的平衡值。

解：

(1) $\lambda = \dfrac{L}{2},\quad k = \dfrac{2\pi}{\lambda},\quad \varepsilon_k = \dfrac{\hbar^2 k^2}{2m} = \dfrac{\hbar^2\pi^2}{2mL^2}$

(2) 维持该线段不发生膨胀所需的力为：$F_k = -\dfrac{\partial \varepsilon_k}{\partial L} = \dfrac{\hbar^2\pi^2}{mL^3}$

(3) 范德瓦尔斯相互作用为：$F_{vdw} = -\dfrac{\partial U_{vdw}}{\partial L} = 9.6\times 10^{-60}\cdot L^{-7}$

由动能引起的膨胀倾向被范德瓦尔斯相互作用所平衡 $F_k = F_{vdw} = 9.6\times10^{-60}\cdot L^{-7}$ 可得：

$$L^4 = \frac{m}{\hbar^2\pi^2}\left(9.6\times10^{-60}\right) = 7.97\times10^{-34},\quad L = 0.53\ \text{Å}$$

例题 8.2 对于 H_2 由气相测量结果得到 H_2 的勒纳德－琼斯参数为 $\varepsilon = 50\times10^{-16}$ erg，$\sigma = 2.96$ Å。计算 H_2 结合成面心立方固体分子氢时的结合能。以仟焦耳每摩尔为单位，每个氢分子可以作为球形处理。结合能的实验值为 0.751 kJ / mol，将计算值与测量值进行比较。

解：由 Lennard-Jones 势，对于面心立方有

$A_{12} = 12.13$， $A_6 = 14.45$， $r_0/\sigma = 1.09$

结合能为：

$$U(r_0) = \frac{1}{2}N(4\varepsilon)\left[A_{12}\left(\frac{\sigma}{r_0}\right)^{12} - A_6\left(\frac{\sigma}{r_0}\right)^6\right] = -(2.15)N(4\varepsilon)$$

$$
\begin{aligned}
U_t &= 4N\varepsilon\left(-2.15\right) \\
&= 4\times\left(6.02\times10^{23}\right)\times\left(50\times10^{-16}\right)\times\left(-2.15\right) \\
&= -2.588\times10^{10} \quad \text{erg/mole} \\
&= -2.588 \quad \text{kJ/mole}
\end{aligned}
$$

习题

8.1 证明惰性气体晶体中原子间的范德瓦尔斯－伦敦相互作用吸引势和原子间距离 r^6 成反比。

2.6 林纳德－琼斯势计算 Ne 在体心立方和面心立方结构中的结合能之比。

2.7 对于 H_2，从气体的测量得到的林纳德－琼斯势参数为ε＝50 × 10^{-16} erg，σ＝2.96Å，计算结合成面心立方固体分子氢时的结合能（以仟焦耳每摩尔为单位），每个氢分子可以当做球形来处理。结合能的实验值为 0.751kJ/mol，试与计算值比较。

第九讲：晶体振动上

一维单原子链

简谐近似和简正坐标

布拉伐晶格晶体中的格点表示原子的平衡位置，原子在格点附近作热振动，由于晶体内原子之间存在相互作用力，各个原子的振动不是孤立的，而是相互联系在一起的，因此在晶体中形成各种模式的波，称为格波。只有当振动非常微弱时，原子间的相互作用可以认为是简谐的，非简谐的相互作用可以忽略，在简谐近似下，振动模式才是独立的。由于晶体的平移对称性，振动模式所取的能量值不是连续的，而是分立的。通常用一系列独立的简谐振子来描述这些独立的振动模，它们的能量量子称为声子。

势能和动能函数

设简单晶格晶体包含 N 个原子，平衡位置为 $\boldsymbol{R}_n$，偏离平衡位置的位移矢量为$\mu_n(t)$，则原子的位置为 $\boldsymbol{R}_n'(t)=\boldsymbol{R}_n+\boldsymbol{\mu}_n(t)$。将位移矢量$\mu_n(t)$用分量表示，写成$\mu_i$ (i = 1, 2, ..., 3N)。N 个原子体系的势能函数可以在平衡位置附近展开成泰勒级数：

$$V=V_0+\sum_{i=1}^{3N}\left(\frac{\partial V}{\partial \mu_i}\right)_0\mu_i+\frac{1}{2}\sum_{i,j=1}^{3N}\left(\frac{\partial^2 V}{\partial \mu_i\partial \mu_j}\right)_0\mu_i\mu_j+\cdots \tag{3-1}$$

下标 0 表示为在平衡位置时所具有的值。可以设 $V_0=0$，而且在平衡位置相互作用力为零：

$$\left(\frac{\partial V}{\partial \mu_i}\right)_0=0 \tag{3-2}$$

忽略二阶以上的非简谐项可得：

$$V=\frac{1}{2}\sum_{i,j=1}^{3N}\left(\frac{\partial^2 V}{\partial \mu_i\partial \mu_j}\right)_0\mu_i\mu_j \tag{3-3}$$

N 个原子体系的动能函数为：

$$T=\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{3N}m_i\dot{\mu}_i^2 \tag{3-4}$$

简正坐标　为了使问题简化，引入简正坐标

$$Q_1,Q_2,\cdots,Q_{3N}$$

简正坐标和原子的位移坐标 μ_i 之间通过正交变换相互联系：

$$\sqrt{m_i}\,\mu_i=\sum_{j=1}^{3N}a_{ij}Q_j \tag{3-5}$$

引入简正坐标后体系的势能函数和动能函数为：

$$T=\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{3N}\dot{Q}_i^2 \tag{3-6}$$

$$V=\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{3N}\omega_i^2Q_i^2 \tag{3-7}$$

由于动能函数 T 是正定的，根据线性代数的理论，总可以找到这样的正交变换，使势能函数和动能函数同时化为平方项之和。势能系数为正值，写成 ω_i^2。由拉格朗日函数 $L=T-V$ 可得正则动量为：

$$p_i=\frac{\partial L}{\partial \dot{Q}_i}=\dot{Q}_i \tag{3-8}$$

体系的哈密顿量为：

$$H=\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{3N}\left(p_i^2+\omega_i^2Q_i^2\right) \tag{3-9}$$

应用正则方程得到：

$$\ddot{Q}_i + \omega_i^2 Q_i = 0 \qquad i = 1, 2, \cdots, 3N \tag{3-10}$$

这是 $3N$ 个线性无关的方程，表明各简正坐标描述独立的简谐振动，根据经典的哈密顿量，很容易将体系处理为 $3N$ 个相互独立的量子谐振子。

$$\left[\sum_{i=1}^{3N} \frac{1}{2}\left(-\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial Q_i^2} + \omega_i^2 Q_i^2\right)\right]\psi\left(Q_1, Q_2, \cdots, Q_{3N}\right) = E\psi\left(Q_1, Q_2, \cdots, Q_{3N}\right) \tag{3-13}$$

对于任意一个简正坐标的本征方程为：

$$\frac{1}{2}\left[-\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial Q_i^2} + \omega_i^2 Q_i^2\right]\varphi(Q_i) = \varepsilon_i \varphi(Q_i) \tag{3-14}$$

谐振子方程的解是大家所熟知的，其本征值为：

$$\varepsilon_i = \left(n_i + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_i \tag{3-15}$$

本征函数为：

$$\varphi_{ni}(Q_i) = \sqrt{\frac{\omega_i}{\hbar}} \exp\left(-\frac{\xi_i^2}{2}\right) H_{ni}(\xi_i) \tag{3-16}$$

其中 $\xi_i = \sqrt{\frac{\omega_i}{\hbar}} Q_i$， H_n 表示厄米多项式。而体系的本征态为：

$$\psi(Q_1, Q_2, \cdots, Q_{3N}) = \prod_{i=1}^{3N} \varphi_{ni}(Q_i) \tag{3-17}$$

体系能量的本征值为：

$$E = \sum_{i=1}^{3N} \varepsilon_i = \sum_{i=1}^{3N} \left(n_i + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_i \tag{3-18}$$

因此晶格上原子微振动问题可以简化为 $3N$ 种不同声子的统计问题。

一维单原子链

运动方程　考虑一维单原子链晶格振动问题时，通常有两点基本假设，一是原子间的相互作用势能只考虑到平方项，即简谐近似；另一个是只考虑最近邻原子间的相互作用。设每个原子具有相同的质量 m，平衡时原子间距即晶格常数为 a，用 x_n 代表第 n 个原子离开平衡位置的位移，第 n 个原子和第 $n+1$ 个原子间的相对位移为 $\delta = x_{n+1} - x_n$，则两个原子间的相互作用势能为：

$$V(a+\delta) = V(a) + \left(\frac{dV}{dx}\right)_a \delta + \frac{1}{2}\left(\frac{d^2V}{dx^2}\right)_a \delta^2 + \cdots \approx V(a) + \frac{1}{2}\beta\delta^2 \tag{3-19}$$

相互作用力为：

$$F = -\frac{dV}{d\delta} = -\beta\delta \tag{3-20}$$

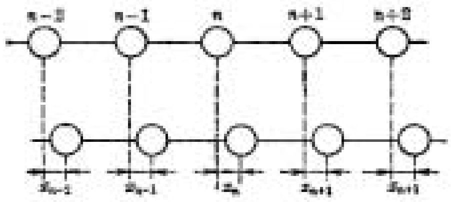


图 6.2.1　一维单原子链的振动

考虑第 n 个原子所受的总作用力为：

$$F = \sum_p \beta_p \left(x_{n+p} - x_n\right)$$

考虑第 n 个原子所受的相邻原子的作用力为：

$$\beta\left(x_{n+1}-x_n\right)+\beta\left(x_{n-1}-x_n\right)=\beta\left(x_{n+1}+x_{n-1}-2x_n\right) \qquad (9.1)$$

第 n 个原子的运动方程为：

$$m\frac{d^2x_n}{dt^2}=\beta\left(x_{n+1}+x_{n-1}-2x_n\right) \qquad n=1,\ 2,\ \cdots,\ N \qquad (9.2)$$

对于 N 个原胞中的原子有 N 个完全类似的运动方程。

格波解和周期性边界条件　我们寻找具有下列波动形式的解：

$$x_{nq}=Ae^{i(\omega t-qna)} \qquad (3\text{-}22)$$

其中 A 为振幅，ω为简谐振动的角频率，$q=2\pi/\lambda$ 为波数，如果 $\mathbf{n}$ 为波的传播方向的单位矢量，则 $\mathbf{q}=q\,\mathbf{n}$ 为波矢。

色散关系　在确定了波数 q 的取值后，格波解具有明确的物理意义。将格波解代入运动方程可得：

$$\omega^2=\frac{2\beta}{m}\left[1-\cos qa\right]=\frac{4\beta}{m}\sin^2\left(\frac{qa}{2}\right) \qquad (3\text{-}23)$$

通常写成：

$$\omega=\sqrt{\frac{4\beta}{m}}\left|\sin\left(\frac{qa}{2}\right)\right|$$

注意上式和具体原子的标记 n 无关，表明 N 个联立的方程归结为同一个方程，只要上式成立，格波解就有物理意义。通常将ω和 q 之间的关系称为色散关系。

格波解的物理意义

格波和连续介质波

$$Ae^{i(\omega t-qx)}=Ae^{i\left(\omega t-\frac{2\pi}{\lambda}x\right)} \qquad (3\text{-}24)$$

有完全类似的形式，区别于连续介质波中 x 表示空间任意一个质点的位置，在格波中，如果将坐标原点取在某一格点上，则只有在 $x=na$ 的位置才有原子。相邻原子间的位相差为 qa，显然相邻原子间的位相差为 qa 加上 2π 的整数倍描述的是完全相同的格波运动，即对相同的格波 x_{nq} 波数 q 的取值是多值的，当然也对应地有多个波长 λ 的取值。例如波长$\lambda=4a$ ($q=\pi/2a$) 和$\lambda=4a/5$ ($q=5\pi/2a$)的格波描述完全相同的原子振动。

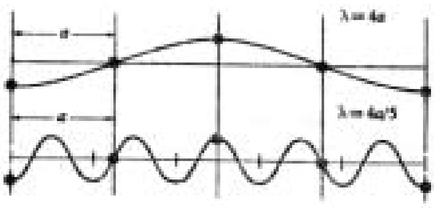


图 6.2.2 波长为 $4a$ 和 $4a/5$ 的格波等价

为了保证格波波函数的单值性，对于一维布拉伐晶格，波数 q 的取值限制在：

$$-\frac{\pi}{a}<q\le\frac{\pi}{a} \qquad (3\text{-}26)$$

这正是一维布拉伐晶格的第一布里渊区。

玻恩－卡曼 (Born－Von Karman) 边界条件

波矢 q 的取值还要受样品边界条件的限制。设想在一长 $L=Na$ 的一维有限单原子晶体之外，仍然有无穷多个相同的晶体，这些一维晶体内相应的原子运动情况完全一样，即第 n 个原子和第 $n+tN$ 个原子的运动情况完全相同，其中 t 为整数。考虑到原子间的相互作用主要是短程的，因此实际的有限晶体中只有极少数边界上原子的运动才受到相邻的假象晶体的影响。这样的边界条件称为玻恩－卡曼 (Born－Von Karman) 周期性边界条件。



图 3－3 一维链的玻恩－卡曼边界条件

根据周期性边界条件可得：

$$Ae^{i(\omega t-qna)}=Ae^{i\left[\omega t-q(n+N)a\right]}, \qquad e^{-iqNa}=1 \tag{3-27}$$

也就是波数 q 的取值必须满足：

$$q=h\frac{2\pi}{Na}=h\frac{2\pi}{L} \qquad h \text{ 为整数} \tag{3-28}$$

即描述晶格振动的格波的波数 q 只能取一些分立值。由于 q 的取值限制在第一布里渊区，$-\frac{\pi}{a}<q\le\frac{\pi}{a}$，因此 h 的取值被限制在：

$$-\frac{N}{2}<h\le\frac{N}{2}$$

共有 N 个不同的取值，每个 q 值对应一种格波，共有 N 种不同的格波。N 就是一维单原子链的自由度数，因此这 N 种格波是一维单原子链的全部振动模。

根据色散关系表面上看来对于一个 q 应对应$\pm\omega(q)$两个频率，其实，由于ω是 q 的偶函数，只要取正根就足够了，因为由 q 和$-\omega(q)$确定的解与由$-q$ 和$\omega(q)=\omega(-q)$确定的解是同一个解，通常写成：

$$\omega=\sqrt{\frac{4\beta}{m}}\left|\sin\left(\frac{qa}{2}\right)\right| \tag{3-29}$$

如图所示，ω–q 之间的函数曲线，q 取值在$\left(-\frac{\pi}{a},\frac{\pi}{a}\right]$区间，由于周期性边界条件，$q$ 的允许值为这一区间均匀分布的 N 个点。

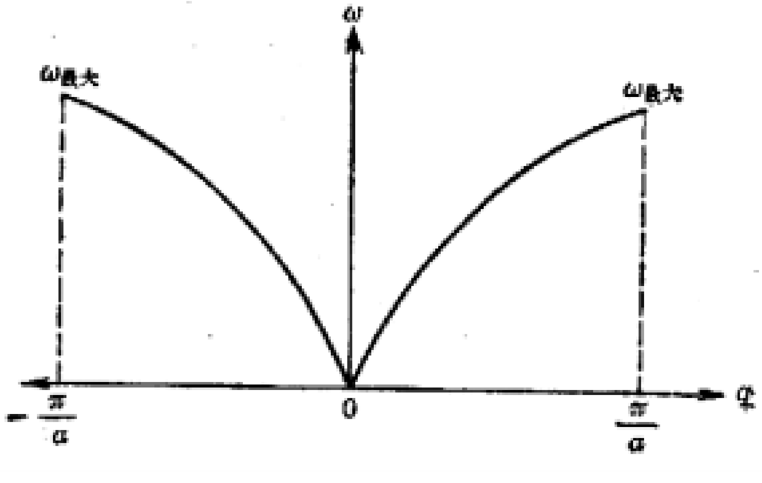


图 3-4 一维单原子链的色散关系

简正坐标和声子　第 n 个原子的总位移为所有格波引起位移的叠加：

$$x_n=\sum_q x_{nq}=\sum_q A_q e^{i(\omega t-qna)} \tag{3-33}$$

引入简正坐标：

$$Q(q)=\sqrt{Nm}A_q e^{i\omega_q t} \tag{3-35}$$

则

$$x_n = \frac{1}{\sqrt{Nm}}\sum_q e^{-iqna}Q(q) \tag{3-34}$$

可以将 N 个原子的动能和势能表示为：

$$T = \frac{1}{2}\sum_q \left|\dot{Q}(q)\right|^2 \tag{3.44}$$

$$V = \frac{1}{2}\sum_q \omega_q^2 \left|Q(q)\right|^2 \tag{3-45}$$

由拉格朗日函数 $L = T - V$ 可得正则动量为：

$$p_q = \frac{\partial L}{\partial \dot{Q}(q)} = \dot{Q}(q)$$

体系的哈密顿量为：

$$H = \frac{1}{2}\sum_{q=1}^{N}\left(p_q^2 + \omega_q^2 Q^2(q)\right)$$

应用正则方程得到：

$$\ddot{Q}_q + \omega_q^2 Q(q) = 0 \qquad q = q_1, q_2, \cdots q_N$$

这是 N 个线性无关的方程，表明各简正坐标描述独立的简谐振动，根据经典的哈密顿量很容易将体系处理为 N 个相互独立的量子谐振子。本征值为：

$$\varepsilon_{q_i} = \left(n_{q_i} + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_{q_i} \quad i = 1, 2, \cdots, N \tag{3-49}$$

其中波数为 q 的格波的量子称为声子，其能量为 $\hbar\omega_q$。一个格波表示一种振动模式，对应一种声子，当格波的能量本征值为 ε_q 时，共有 n_q 种声子。声子数遵从波色-爱因斯坦统计：

$$n_{q_i} = \frac{1}{e^{\hbar\omega_{q_i}/kT} - 1}$$

当电子或光子与晶格振动相互作用时，交换的能量以 $\hbar\omega_q$ 为单位，若电子从晶格振动获得 $\hbar\omega_q$ 的能量，称为吸收一个声子；若电子给晶格振动 $\hbar\omega_q$ 的能量，称为发射一个声子。声子不是真实的粒子，称为“ 准粒子 ”，它反映的是晶格原子集体运动的激发单元。多体系统集体运动的激发单元称为元激发，声子是一种典型的元激发。

例题 9.1

习题 3.4 考虑一个全同原子组成的平面正方格子，用 $u_{l,m}$ 记第 l 行，第 m 列的原子垂直于格平面的位移，每个原子质量为 M，最近邻原子的力常数为 C，

（a）证明运动方程为：

$$M\left(\frac{d^2u_{l,m}}{dt^2}\right) = C\left[(u_{l+1,m} + u_{l,m-1} - 2u_{l,m}) + \left(u_{l,m+1} - u_{l,m} - 2u_{l,m}\right)\right]$$

（b）设解的形式为

$$u_{lm} = u(0)\exp[i(lk_x a + mk_y a - \omega t)]$$

这里 a 是最近邻原子的距离，证明运动方程是可以满足的，如果

$$M\omega^2 = 2C(2 - \cos k_x a - \cos k_y a)$$

这就是问题的色散关系。

（c）证明独立解存在的 $\boldsymbol{k}$ 空间区域是一个边长为 2p/a 的正方形，这就是平方格子的第一布里渊区。构出 $k = k_x$，而 $k_y = 0$ 时，和 $k_x = k_y$ 时的 $\omega - k$ 图。

（d）对于 k <<1，证明

$$\omega = \left(\frac{Ca^2}{M}\right)^{1/2}(k_x + k_y^2)^{1/2} = \left(\frac{Ca^2}{M}\right)^{1/2} k$$

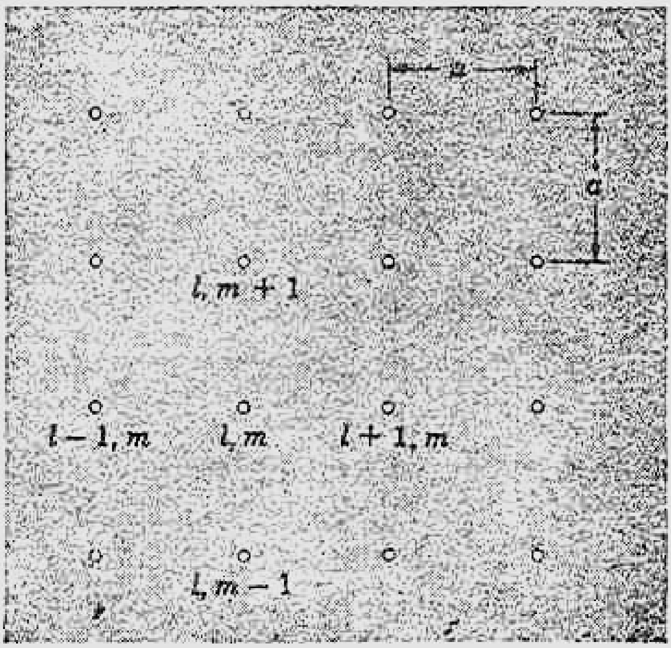


图 13 点阵常数为 a 的正方列阵。所考虑的位移垂直于点阵平面(纸面).

解答

(a) 考虑最近邻原子的相互作用第 l 行，第 m 列原子所受的力为

$$F_{lm}=M\frac{d^2u_{lm}}{dt^2}=C(u_{l+1,m}-u_{l,m})+C(u_{l-1,m}-u_{l,m})+C(u_{l,m+1}-u_{l,m})+C(u_{l,m-1}-u_{l,m})$$

运动方程为

$$M\frac{d^2u_{l,m}}{dt^2}=C[(u_{l+1,m}+u_{l-1,m}-2u_{l,m})+(u_{l,m+1}+u_{l,m-1}-2u_{l,m})]$$

(b) 将试探解 $u_{lm}=u(0)\exp[i(lk_xa+mk_ya-\omega t)]$ 代入运动方程得到

$$-\omega^2Mu_0e^{i(lk_xa+mk_ya-\omega t)}=C[(e^{ik_xa}+e^{-ik_xa}-2)+(e^{ik_ya}+e^{-ik_ya}-2)]u_0e^{i(lk_ya+mk_ua-\omega t)}$$

$$-\omega^2M=C(2\cos k_xa+2\cos k_ya-4)$$

$$\omega^2=\frac{2C}{M}(2-\cos k_xa-\cos k_ya)$$

(c) $\omega^2=\dfrac{2C}{M}(1-\cos k_xa+1-\cos k_ya)=\dfrac{4C}{M}\left[\sin^2\left(\dfrac{k_xa}{2}\right)+\sin^2\left(\dfrac{k_ya}{2}\right)\right]$

波矢限制在 $-\dfrac{\pi}{a}\le k_x\le\dfrac{\pi}{a}$ 和 $-\dfrac{\pi}{a}\le k_y\le\dfrac{\pi}{a}$.

(1) $k_y=0,\ k=k_x\Rightarrow\quad \omega^2=\dfrac{4c}{M}\sin^2\left(\dfrac{ka}{2}\right),\quad .\omega=\left(\dfrac{4C}{M}\right)^{1/2}\left|\sin\left(\dfrac{ka}{2}\right)\right|$

(2) $k_x=k_y,\ k^2=k_x^2+k_y^2,\ k=\sqrt{2}k_y=\sqrt{2}k_x$

$$\omega^2=\frac{4C}{M}\left[\sin^2\left(\frac{ka}{2\sqrt{2}}\right)+\sin^2\left(\frac{ka}{2\sqrt{2}}\right)\right]=\frac{8C}{M}\sin^2\left(\frac{ka}{2\sqrt{2}}\right),\quad \omega=\left(\frac{8C}{M}\right)^{1/2}\left|\sin\left(\frac{ka}{2\sqrt{2}}\right)\right|$$

(d) 对于 $ka<<1$ 有 $k_xa<<1$ 和 $k_ya<<1$,

$$\cos k_xa\cong1-\frac{1}{2}(k_xa)^2,\quad \cos k_ya\cong1-\frac{1}{2}(k_ya)^2$$

$$\omega^2 \cong \frac{2C}{M}\left[2-(1-\frac{1}{2}k_x^2a^2)-(1-\frac{1}{2}k_y^2a^2)\right]$$

$$\frac{2C}{M}(\frac{1}{2}k_xa^2+\frac{1}{2}k_y^2a^2)=\frac{Ca^2}{M}k^2$$

$$\omega=\left(\frac{Ca^2}{M}\right)^{1/2}k=\upsilon k$$

这里 $\upsilon=\left(\frac{Ca^2}{M}\right)^{1/2}$ 是速度。

习题

9.1 单原子线型晶格：考虑一个纵波 $u_s=u\cos(\omega t-ska)$，在原子质量为 M、晶格常数为 a 和最近邻力常数为 C 的单原子线型晶格中传播。(1) 试证该波的总能量为 $E=\frac{1}{2}M\sum_s\left(\frac{du_s}{dt}\right)^2+\frac{1}{2}C\sum_s(u_s-u_{s+1})^2$。其中求和指标 s 遍历所有的原子。(2) 将 u_s 代入这个表达式，证明每个原子的时间平均总能量为

$$\frac{1}{4}M\omega^2u^2+\frac{1}{2}C(1-\cos ka)=\frac{1}{2}M\omega^2u^2$$

其中最后一步采用了一维布拉伐晶格的色散关系式。

9.2 连续统波动方程：证明对于长波长，一维布拉伐格子晶体的运动方程约化为连续统弹性波的波动方程：$\frac{\partial^2u}{\partial t^2}=\upsilon^2\frac{\partial^2u}{\partial x^2}$，其中 υ 为声速。

9.3 孔氏异常 (Kohn anomaly) 在立方晶体中，沿[100]、[110]、[111]方向传播的格波，整个原子平面作同位相的运动，其位移方向平行或垂直于波矢方向。可用一单一坐标 u_s 来描述平面 s 离开平衡位置的位移。假定由于平面 $s+p$ 的位移在平面 s 上引起的力正比于它们的位移之差，则作用在平面 s 上总力为

$$F_s=\sum_p C_p\left(u_{s+p}-u_s\right)$$

假定力常数 C_p 取如下形式

$$C_p=A\frac{\sin pk_0a}{pa}$$

其中 A 和 k_0 是常数，a 为原子平面间距，p 遍取所有的整数值。这种形式是对于金属的预期结果，(1) 求平面 s 的运动方程；(2)运动方程具有具有格波解

$$u_s=ue^{i(ska-\omega t)}$$

求色散关系和 $\partial\omega^2/\partial k$ 的表达式；(3)证明 $k=k_0$ 时，$\partial\omega^2/\partial k$ 是无穷大。于是在 k_0 处 ω^2 对 k 或 ω 对 k 的图形有一条垂直的切线，即在 k_0 处色散关系 $\omega(k)$ 有一扭折。W.Kohn, Phys. Rev. Lett. 2 (1959) 393 曾预言了与此有关的一个效应。

第十讲：晶体振动下

一维双原子链

运动方程和格波解 考虑基元由质量为 m、M 两种原子构成的一维复式晶格，相邻原子的间距为 a，质量为 m 的原子位于$\cdots 2n\text{-}2,\ 2n,\ 2n\text{+}2,\cdots$各点；质量为 M 的原子位于$\cdots 2n\text{-}1,\ 2n\text{+}1,\ 2n\text{+}3,\ \cdots$各点。仍然采用简谐近似和最近邻近似，其运动方程为：

$$\begin{cases} m\dfrac{d^2x_{2n}}{dt^2}=\beta\left(x_{2n+1}+x_{2n-1}-2x_{2n}\right) \\ M\dfrac{d^2x_{2n+1}}{dt^2}=\beta\left(x_{2n+2}+x_{2n}-2x_{2n+1}\right) \end{cases} \tag{3-50}$$

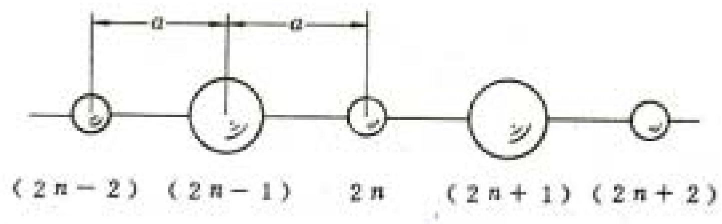


图 3－5 一维双原子链模型

假设 $M>m$，方程组也有如下的格波解：

$$\begin{cases} x_{2n}=Ae^{i\left[\omega t-q(2n)a\right]} \\ x_{2n+2}=Be^{i\left[\omega t-q(2n+1)a\right]} \end{cases} \tag{3-51}$$

将格波解代入运动方程可得：

$$\begin{cases} \left(m\omega^2-2\beta\right)A+\left(2\beta\cos qa\right)B=0 \\ \left(2\beta\cos qa\right)A+\left(M\omega^2-2\beta\right)B=0 \end{cases} \tag{3-53}$$

这是关于振幅 A、B 的线性齐次方程组，振幅 A、B 有非零解的条件为其系数行列式必须等于零。此方程通常称为久期方程。

$$\begin{vmatrix} m\omega^2-2\beta & 2\beta\cos qa \\ 2\beta\cos qa & M\omega^2-2\beta \end{vmatrix}=0 \tag{3-54}$$

由此久期方程解得：

$$\omega^2=\beta\frac{m+M}{mM}\left\{1\pm\left[1-\frac{4mM}{\left(m+M\right)^2}\sin^2 qa\right]^{1/2}\right\} \tag{3-55}$$

声学波和光学波

因此得到两种色散关系：

$$\omega_+^2=\beta\frac{m+M}{mM}\left\{1+\left[1-\frac{4mM}{\left(m+M\right)^2}\sin^2 qa\right]^{1/2}\right\}$$

$$\omega_-^2=\beta\frac{m+M}{mM}\left\{1-\left[1-\frac{4mM}{\left(m+M\right)^2}\sin^2 qa\right]^{1/2}\right\}$$

属于ω_-的格波称为声学波；属于ω_+的格波称为光学波。 一般来说，两种不同原子的微振动的振幅是不同的。因为一维复式晶格的晶格常数为 $2a$，波数 q 的取值限制在第一布里渊区$\left(-\dfrac{\pi}{2a},\dfrac{\pi}{2a}\right]$，由周期性边界条件可得波数 q 的取值为：

$$q=\frac{h}{2Na}2\pi \tag{3-58}$$

h 为整数，只能取由 $-\frac{N}{2}$ 到 $\frac{N}{2}$ 一共有 N 个不同的值。这里 N 为原胞数。因此，由 N 个原胞组成的一维双原子链，波数 q 可以取 N 个不同的值，每个波数 q 对应有两种不同的色散关系，总共有 $2N$ 个不同的格波，格波数正好等于系统的自由度数，这些就是一维双原子链的全部振动模。

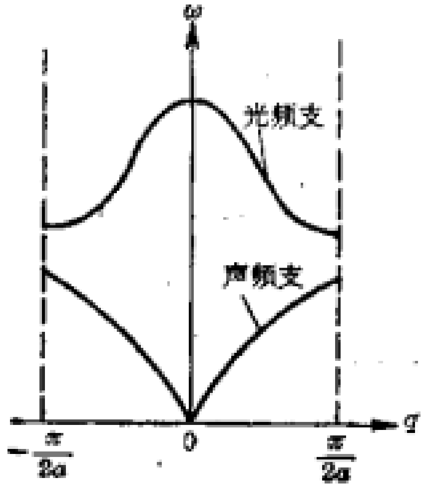


图 7.2 一维双原子链的色散关系

波数 $q=\pm\frac{\pi}{2a}$ 时声学波有最高频率 $\sqrt{\frac{2\beta}{M}}$，波数 $q=0$ 时声学波有最低频率 0。对于声学波有：$-\frac{\pi}{2}<q\leq\frac{\pi}{2}$，$\cos qa\geq 0$，$2\beta-m\omega_-^2>0$，因此

$$\left(\frac{A}{B}\right)_- = \frac{2\beta\cos(qa)}{2\beta-m\omega_-^2}\geq 0 \tag{7.8}$$

表明相邻两种不同原子的振幅同号，相邻原子都是沿着同一方向振动的。



图 7.2 声学波示意图

波数 $q=\pm\frac{\pi}{2a}$ 时光学波有最低频率 $\sqrt{\frac{2\beta}{m}}$，波数 $q=0$ 时光学波有最高频率 $\sqrt{\frac{2\beta}{\mu}}$，其中 $\mu=\frac{mM}{m+M}$。对于光学波有∶∶ $-\frac{\pi}{2}<q\leq\frac{\pi}{2}$，$\cos qa\geq 0$，$2\beta-M\omega_+^2<0$，因此

$$\left(\frac{A}{B}\right)_+ = \frac{2\beta-M\omega_+^2}{2\beta\cos(qa)}<0 \tag{7.9}$$

表明相邻两种不同原子的振幅异号，振动方向是相反的。

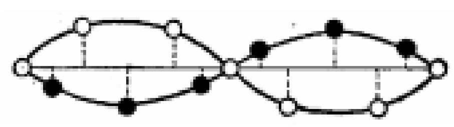


图 7.3 光学波示意图

长波近似 对声学波 $q\to 0$ 时 $A=B$，声学波实际上描述原胞质心的振动，即整个原胞一起

运动，由此可见声学波描述不同原胞之间的相对运动。对于长声学波色散关系可以简化为：

$$\omega_- \approx \left(\frac{2\beta}{m+M}\right)^{\frac{1}{2}}(qa) \tag{7.10}$$

频率和波数之间是线性色散关系。格波的相速等于群速，波速为一常数。这些特征和晶体中的弹性波完全一致。晶体可以看作连续介质，长声学波可以近似地作为弹性波处理。

对于长光学波，$q\to 0$，$\cos(qa)\to 1$，$\omega_+^2=\frac{2\beta}{\mu}$，得到$\left(\frac{A}{B}\right)_+=-\frac{M}{m}$。因此$mA+MB=0$，即原胞的质心保持不动，由此可以定性地了解光学波描述原胞中两个不同原子的相对振动。

离子晶体中的长光学波

不同离子间的相对振动产生一定的电偶极矩，从而可以和电磁波相互作用。对于单声子过程的一级谱，电磁波只和波数相同的格波相互作用，如果他们具有相同的频率就可以发生共振。如果将光波的色散关系$\omega = c_0 q$ 画在格波的色散关系图上，代表光波的直线与光学波的图线的交点对应于它们共振的情况。代表长声学波的直线的斜率为弹性波速度，仅仅是光速的 $1/10^5$，光波色散直线应十分陡峻，难以和纵轴区分，因此与光波共振的将是 $q\to 0$ 的长光学波。实际晶体的长光学波的$\omega_+(0)$在 10^{13}-10^{14}/s 的范围，对应于远红外的光波，离子晶体中光学波的共振能够引起对远红外光在$\omega\approx\omega_+(0)$附近的强烈吸收，这是红外光谱学中的一个重要的效应。正因为长光学波的这种特点，ω_+的格波称为光学波。

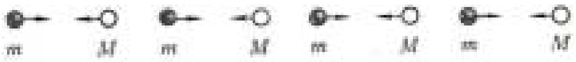


图 3-7 光学波的长波极限

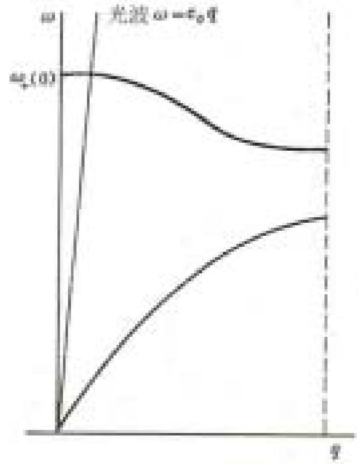


图 3-8 电磁波和光学波的共振

三维晶格振动

运动方程 考虑包含 N 个原胞，每个原胞中含有 n 个原子的复式晶格，n 个原子的质量分别为 $m_1, m_2,\cdots, m_n$。第 l 个原胞位于格点

$$\boldsymbol{R}(l)=l_1\boldsymbol{a}_1+l_2\boldsymbol{a}_2+l_3\boldsymbol{a}_3$$

原胞中各原子的平衡位置为：

$$\boldsymbol{R}_1^l,\ \boldsymbol{R}_2^l,\ \cdots,\ \boldsymbol{R}_n^l$$

偏离平衡位置的位移为：

$$\boldsymbol{\mu}_1^l,\ \boldsymbol{\mu}_2^l,\ \cdots,\ \boldsymbol{\mu}_n^l$$

仿照双原子链的情况，写出一个典型原胞中各原子的运动方程：

$$m_k\ddot{\mu}_{k,\alpha}^l=\cdots \tag{3-63}$$

其中下脚标 k = 1, 2, $\cdots$, n 标明原胞中的各原子，α =1, 2, 3 表示原子位移的三个分量。方

程右边是原子位移的线性齐次函数，方程有类似的格波解：

$$\mu_k^l = \boldsymbol{A}_k e^{i\left[\omega t - \boldsymbol{R}_k^l \cdot \boldsymbol{q}\right]} \tag{3-64}$$

色散关系　同样可以通过关于振幅 $\boldsymbol{A}_k\left(A_{kx}, A_{ky}, A_{kz}\right)$的久期方程：

$$m_k \omega^2 A_{k,\alpha} = \sum_{k\,\beta} C_{\alpha\beta}\begin{pmatrix} \boldsymbol{q} \\ k, k' \end{pmatrix} A_{k\,\beta} \tag{3-65}$$

得到关于 ω^2 的 $3n$ 个解，其中有 3 个声学波解，$3n$-3 个光学波解。

波矢的取值　同样应用周期性边界条件可以确定波矢

$$\boldsymbol{q} = x_1 \boldsymbol{b}_1 + x_2 \boldsymbol{b}_2 + x_3 \boldsymbol{b}_3 \tag{3-66}$$

的取值：

$$\begin{cases} \mu\left(\boldsymbol{R}_l + N_1 \boldsymbol{a}_1\right) = \mu\left(\boldsymbol{R}_l\right) \\ \mu\left(\boldsymbol{R}_l + N_2 \boldsymbol{a}_2\right) = \mu\left(\boldsymbol{R}_l\right) \\ \mu\left(\boldsymbol{R}_l + N_3 \boldsymbol{a}_3\right) = \mu\left(\boldsymbol{R}_l\right) \end{cases} \tag{3-67}$$

$$\begin{cases} \boldsymbol{q} \cdot N_1\, \boldsymbol{a}_1 = h_1 2\pi, x_1 = \dfrac{h_1}{N_1} \\ \boldsymbol{q} \cdot N_2\, \boldsymbol{a}_2 = h_2 2\pi, x_2 = \dfrac{h_2}{N_2} \\ \boldsymbol{q} \cdot N_3\, \boldsymbol{a}_3 = h_3 2\pi, x_3 = \dfrac{h_1}{N_3} \end{cases} \tag{3-68}$$

其中 $\boldsymbol{a}_1, \boldsymbol{a}_2, \boldsymbol{a}_3$ 和 $\boldsymbol{b}_1, \boldsymbol{b}_2, \boldsymbol{b}_3$ 分别为晶格基矢和倒格子基矢；N_1, N_2, N_3 为沿 3 个基矢方向的原胞数， h_1, h_2, h_3 为整数。显然原胞总数 $N = N_1 N_2 N_3$ 。由此得到：

$$\boldsymbol{q} = h_1 \frac{\boldsymbol{b}_1}{N_1} + h_2 \frac{\boldsymbol{b}_2}{N_2} + h_3 \frac{\boldsymbol{b}_3}{N_3} \tag{3-69}$$

波矢 $\boldsymbol{q}$ 对应倒格子空间均匀分布的点子，注意不是倒格点。每个点子在倒格子空间占据的体积为：

$$\frac{\boldsymbol{b}_1}{N_1} \cdot \left(\frac{\boldsymbol{b}_2}{N_2} \times \frac{\boldsymbol{b}_3}{N_3}\right) = \frac{1}{N} \times \Omega^* \tag{3-70}$$

其中 Ω^* 为倒格子原胞的体积。同样考虑到格波为波矢的单值函数，波矢的取值必须限制在第一布里渊区。因此不同波矢的总数为 N。每个波矢对应 $3n$ 个不同色散关系的格波，因此不同的格波总数为 $3nN$。正好等于晶体中 nN 个原子的总自由度数。表明 $3nN$ 个格波是 3 维晶体的全部振动模。

晶格振动谱

晶格振动频率于波矢之间的函数关系$\omega(\boldsymbol{q})$，称为格波的色散关系，也称为晶格振动谱。晶体的许多性质和函数$\omega(\boldsymbol{q})$有关，因此研究和确定晶格振动谱是很重要的。可以利用波与格波之间的相互作用，以实验的方法直接测定$\omega(\boldsymbol{q})$。最重要的实验方法是中子的非弹性散射，还有 X 射线、光的散射。

一束动量为 $\boldsymbol{p}$、能量为 $\boldsymbol{E} = \boldsymbol{p}^2/2M_n$ 的中子流入射到样品上，由于中子仅仅和原子核之间有强相互作用，因此它可以毫无困难地穿过晶体，而以动量为 $\boldsymbol{p}'$、能量为 $\boldsymbol{E}' = \boldsymbol{p}'^2/2M_n$ 射出。在中子穿过晶体时，格波振动可以引起中子的非弹性散射，这种非弹性散射也可以看成是吸收或发射声子的过程，次过程满足能量守恒。

$$\frac{p'^2}{2M_n} - \frac{p^2}{2M_n} = \pm\hbar\omega\left(\boldsymbol{q}\right) \tag{3-115}$$

$\hbar\omega(\boldsymbol{q})$表示声子的能量，“+”号和“–”号分别表示吸收和发射声子的过程。散射过程同时要满足准动量守恒关系：

$$p' - p = \pm\hbar q + \hbar G_n \tag{3-116}$$

其中 G_n 为倒格子矢量， $\hbar q$ 称为声子的准动量。声子的准动量并不代表真实的动量，只是它的作用类似于动量。在中子吸收和发射声子的过程中，存在类似动量守恒的变化规律，但是，多出 $\hbar G_n$ 项。动量守恒是空间完全平移不变性的结果，而上述准动量守恒实际上是晶格平移不变性的反映。由于晶格平移对称性与完全的平移对称性相比，对称性降低了，因而准动量守恒的条件变弱了。

中子散射谱仪结构和原理

中子源是反应堆中产生出来的慢中子流，单色器是一块单晶，利用它的布拉格反射产生单色的动量为 p 的中子流，经过准直器入射到样品上。随后再经过的准直器是用来选择散射中子流的方向的，分析器也是一块单晶，利用它的布拉格反射来决定散射中子流的动量值 p'，**由 p 和 p'，根据能量守恒和准动量守恒计算声子的 q 和** $\hbar\omega(q)$。

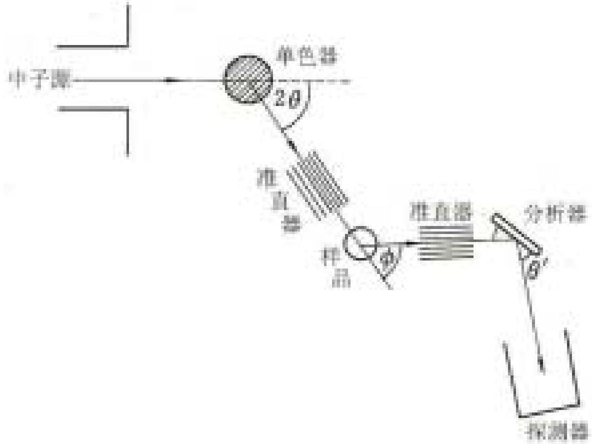


图 3－15 中子谱仪结构示意图

由于慢中子的能量一般为 0.02—0.04eV，与声子的能量是同数量级；中子的德布罗意波长 $\hbar/mu$ 约为 2—3×10^{-8}cm，正好是晶格常数的数量级，因此提供了确定**声子的 q 和** $\hbar\omega(q)$的最有利条件。

固态 He3 的原子核对中子有很大的俘获截面，形成 He4，因而无法获得它的中子散射谱。

光子的格波散射

当光通过晶体时，也会与格波相互作用，发生散射。介质折射率的变化是引起光散射的原因。晶格振动的声学波和光学波都会产生折射率的变化。散射过程中也要满足能量守恒和准动量守恒关系。对于单声子过程的一级谱有

$$\hbar\omega' - \hbar\omega = \pm\hbar\omega(q) \tag{3-117}$$

$$\hbar k' - \hbar k = \pm\hbar q + \hbar G_n \tag{3-118}$$

其中 k，$\hbar\omega$代表入射光的波矢和能量， k'，$\hbar\omega'$代表散射光的波矢和能量。同样如果固定入射光，测量不同方向散射光的频率，就可以得到声子的频率和波矢。

由于一般可见光范围$|k|$只有 10^5cm^{-1} 的量级，因此参与相互作用的声子的波矢$|q|$也是在 10^5cm^{-1}的量级，它们只是分布在布里渊区中心附近很小一部分区域内的声子，即长波声子，这时准动量守恒关系式中，倒格矢 G_n 只能为零。这就使得用光散射的方法测定的晶格振动谱只能是很小一部分长波声子。

布里渊散射和拉曼散射

当光与声学波相互作用，散射光的频率移动$|\omega'-\omega|$很小，大约在 10^7—3×10^{10} 赫兹，称为布里渊散射。当光与光学波相互作用，散射光的频率移动大约在 3×10^{10}—3×10^{13} 赫兹，称为拉曼散射。

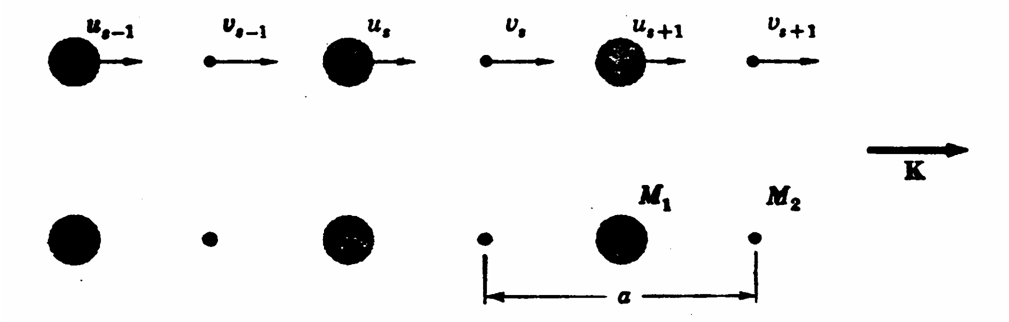
通常将频率低于入射频率的情况称为斯托克斯散射，对应发射声子过程；将频率高于入射频

率的情况称为反斯托克斯散射，对应吸收声子过程。

X 射线散射

X 射线的波矢和晶体倒格子矢量同数量级，因此测量范围可以遍布整个布里渊区，而不是局限在布里渊区中心附近。但是 X 射线的能量（～10^4eV）远大于声子的能量（～10^{-2}eV），实际上用能量守恒关系确定声子的能量是很困难的。

例题 10.1 原胞法讨论一维双原子链



解答：

原胞法写出运动方程：$\begin{cases} M_1\dfrac{d^2u_s}{dt^2} = C\left(\upsilon_s + \upsilon_{s-1} - 2u_s\right) \\ M_2\dfrac{d^2\upsilon_s}{dt^2} = C\left(u_{s+1} + u_s - 2\upsilon_s\right) \end{cases}$

寻求行波形式的解：

$$\begin{cases} u_s = ue^{iqsa}e^{-i\omega t} \\ \upsilon_s = \upsilon e^{iqsa}e^{-i\omega t} \end{cases},\quad \begin{cases} -\omega^2 M_1 u = C\upsilon\left(1+e^{iqa}\right) - 2Cu \\ -\omega^2 M_2 \upsilon = Cu\left(1+e^{iqa}\right) - 2C\upsilon \end{cases},\quad \begin{vmatrix} 2C - M_1\omega^2 & -C\left(1-e^{-iqa}\right) \\ -C\left(1-e^{iqa}\right) & 2C - M_1\omega^2 \end{vmatrix} = 0$$

$$M_1M_2\omega^4 - 2C\left(M_1+M_2\right)\omega^2 + 2C^2\left(1-\cos qa\right) = 0$$

$$\omega_{\pm}^2 = C\frac{M_1+M_2}{M_1M_2}\left\{1 \pm \left[1 - \frac{4M_1M_2}{\left(M_1+M_2\right)^2}\sin^2\left(\frac{1}{2}qa\right)\right]^{\frac{1}{2}}\right\}$$

声学波和光学波　将格波解代入运动方程可得：

$$\begin{cases} \left(2\beta - m\omega^2\right)A - \left(2\beta\cos qa\right)B = 0 \\ \left(2\beta\cos qa\right)A + \left(2\beta - M\omega^2\right)B = 0 \end{cases}$$

这是关于振幅 A、B 的线性齐次方程组，振幅 A、B 有非零解的条件为其系数行列式必须等于零：

$$\begin{vmatrix} 2\beta - m\omega^2 & -2\beta\cos qa \\ -2\beta\cos qa & 2\beta - M\omega^2 \end{vmatrix} = 0$$

此方程通常称为久期方程。由此久期方程解得：

$$\omega^2 = \frac{\beta}{mM}\left\{\left(m+M\right) \pm \left[m^2 + M^2 + 2mM\cos\left(2qa\right)\right]^{1/2}\right\}$$

因此得到两种色散关系：

$$\omega_-^2 = \frac{\beta}{mM}\left\{\left(m+M\right) - \left[m^2 + M^2 + 2mM\cos\left(2qa\right)\right]^{1/2}\right\}$$

$$\omega_+^2 = \frac{\beta}{mM}\left\{\left(m+M\right) + \left[m^2 + M^2 + 2mM\cos\left(2qa\right)\right]^{1/2}\right\}$$

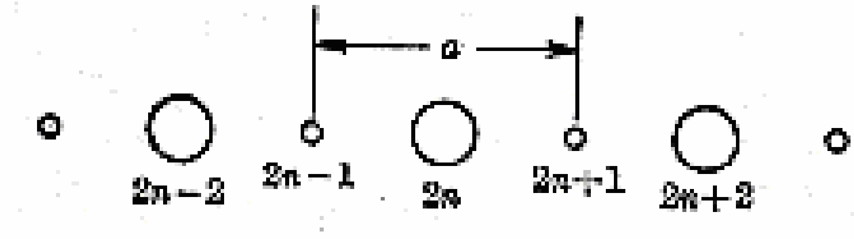
例题 10.2

习题 3.2 讨论 N 个原胞的一维双原子链（相邻原子间距为 a），其 $2N$ 个格波解，当 $M=m$

时与单原子链的结果一一对应。

解答：

（1）考虑基元由质量为 m、M 两种原子构成的一维复式晶格，相邻同种原子的间距为 $a/2$，质量为 m 的原子位于$\cdots 2n\text{-}1,\ 2n\text{+}1,\ 2n\text{+}3,\cdots$各点；质量为 M 的原子位于$\cdots 2n\text{-}2,\ 2n,\ 2n\text{+}2,\cdots$各点。



仍然采用简谐近似和最近邻近似，其运动方程为：

$$\begin{cases} m\dfrac{d^2x_{2n+1}}{dt^2}=\beta\left(x_{2n+2}+x_{2n}-2x_{2n+1}\right) \\ M\dfrac{d^2x_{2n+2}}{dt^2}=\beta\left(x_{2n+3}+x_{2n+1}-2x_{2n+2}\right) \end{cases}$$

假设方程组有如下的格波解：

$$\begin{cases} x_{2n+1}=Ae^{i\left[q(2n+1)a/2-\omega t\right]} \\ x_{2n+2}=Be^{i\left[q(2n+2)a/2-\omega t\right]} \end{cases}$$

将格波解代入运动方程可得：

$$\begin{cases} \left(2\beta-m\omega^2\right)A-\left(2\beta\cos\left(qa/2\right)\right)B=0 \\ \left(2\beta\cos\left(qa/2\right)\right)A+\left(2\beta-M\omega^2\right)B=0 \end{cases}$$

这是关于振幅 A、B 的线性齐次方程组，振幅 A、B 有非零解的条件为其系数行列式必须等于零：

$$\begin{vmatrix} 2\beta-m\omega^2 & -2\beta\cos\left(qa/2\right) \\ -2\beta\cos\left(qa/2\right) & 2\beta-M\omega^2 \end{vmatrix}=0$$

$$Mm\omega^4-2\beta\left(M+m\right)\omega^2+4\beta^2\sin^2\frac{qa}{2}$$

此方程通常称为久期方程。由此久期方程解得：

$$\omega^2=\frac{\beta\left(m+M\right)}{mM}\left[1\pm\left(1-\frac{4mM}{\left(m+M\right)^2}\sin^2\frac{qa}{2}\right)^{1/2}\right]$$

$$\omega^2=\frac{\beta}{mM}\left\{\left(m+M\right)\pm\left[m^2+M^2+2mM\cos\left(qa\right)\right]^{1/2}\right\}$$

因此得到两种色散关系：

$$\omega_-^2=\frac{\beta}{mM}\left\{\left(m+M\right)-\left[m^2+M^2+2mM\cos\left(qa\right)\right]^{1/2}\right\}$$

$$\omega_+^2=\frac{\beta}{mM}\left\{\left(m+M\right)+\left[m^2+M^2+2mM\cos\left(qa\right)\right]^{1/2}\right\}$$

属于ω_-的格波称为声学波；属于ω_+的格波称为光学波。

（2）因为一维复式晶格的晶格常数为 a，总原胞数为 L/a，由周期性边界条件可得波数 q 在第一布里渊区$\left(-\dfrac{\pi}{a},\dfrac{\pi}{a}\right]$中的取值为：

$$q=h\frac{2\pi}{L}$$

h 为整数，只能取由 $-\frac{L}{2a}$ 到 $\frac{L}{2a}$ 一共有 L/a 个不同的值。

因此，由 L/a 个原胞组成的一维双原子链，波数 q 可以取 L/a 个不同的值，每个波数 q 对应有两种不同的色散关系，总共有 $2L/a$ 个不同的格波，格波数正好等于系统的自由度数，这些就是一维双原子链的全部振动模。

(3) 当 $M = m$ 时，色散关系为

$$\omega^2 = \frac{\beta}{mM}\left\{(m+M) \pm \left[m^2 + M^2 + 2mM\cos(qa)\right]^{1/2}\right\}$$

$$= \frac{\beta}{m^2}\left\{2m \pm \left[m^2 + m^2 + 2m^2\cos(qa)\right]^{1/2}\right\} = \frac{\beta}{m}\left\{2 \pm \left[2 + 2\cos(qa)\right]^{1/2}\right\}$$

$$= \frac{2\beta}{m}\left\{1 \pm \left[\frac{1+\cos(qa)}{2}\right]^{1/2}\right\} = \frac{2\beta}{m}\left\{1 \pm \cos\left(\frac{qa}{2}\right)\right\}$$

仍然视为一维双原子链，第一布里渊区为 $\left(-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}\right]$。

将光学支在 $\left(-\frac{\pi}{a}, 0\right]$ 的部分平移一个倒格矢 $\frac{2\pi}{a}$ 到 $\left[\frac{\pi}{a}, \frac{2\pi}{a}\right]$，得

$$\omega^2 = \frac{2\beta}{m}\left\{1 + \cos\left(\frac{qa}{2}\right)\right\} = \frac{2\beta}{m}\left\{1 + \cos\left(\frac{qa}{2} + \pi\right)\right\} = \frac{2\beta}{m}\left\{1 + \cos\left(\frac{qa}{2}\right)\right\}$$

同样将光学支在 $\left[0, \frac{\pi}{a}\right]$ 的部分平移一个倒格矢 $-\frac{2\pi}{a}$ 到 $\left(-\frac{2\pi}{a}, -\frac{\pi}{a}\right]$，得

$$\omega^2 = \frac{2\beta}{m}\left\{1 + \cos\left(\frac{qa}{2}\right)\right\} = \frac{2\beta}{m}\left\{1 + \cos\left(\frac{qa}{2} - \pi\right)\right\} = \frac{2\beta}{m}\left\{1 - \cos\left(\frac{qa}{2}\right)\right\}$$

而声学支在 $\left(-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}\right]$ 区中满足:

$$\omega^2 = \frac{2\beta}{m}\left\{1 - \cos\left(\frac{qa}{2}\right)\right\}$$

因此在一维单原子链 $\left(-\frac{2\pi}{a}, \frac{2\pi}{a}\right]$ 区中的色散关系为：

$$\omega^2 = \frac{2\beta}{m}\left\{1 - \cos\left(\frac{qa}{2}\right)\right\}$$

习题

3.3 双原子链。考虑一个线型链的简正模式，链上最近邻原子间的力常数交错地等于 C 和 $10C$。令两种原子的质量 m 相等，最近邻原子间距为 $a/2$，试求在 $k = 0$ 和 $k = \pi/a$ 处的色散关系 $\omega(k)$。粗略地画出色散关系。本题模拟双原子分子的晶体，例如 H_2。

10.1 双原子链。考虑一双原子链的晶格振动，链上最近邻原子间的力常数交错地等于 G 和 $K(>G)$，最近邻原子间距交错地等于 $a-d$ 和 d（$< a/2$）。令两种原子的质量 m 相等，试求在 $k = 0$ 和 $k = \pi/a$ 处的色散关系 $\omega(k)$。粗略地画出色散关系。

10.2 模式密度奇点。 (1) 根据一维单原子链的色散关系证明模式密度为

$$\rho(\omega) = \frac{2N}{\pi}\frac{1}{\left(\omega_m^2 - \omega^2\right)^{1/2}}$$

其中 ω_m 是最大频率。(2) 假定在三维情况下，在 $k = 0$ 附近，一个光学波具有 $\omega(k) = \omega_0 - Ak^2$。证明：对于 $\omega < \omega_0$，$\rho(\omega) = (L/2\pi)^3\left(2\pi / A^{3/2}\right)(\omega_0 - \omega)^{1/2}$；对于 $\omega > \omega_0$，$\rho(\omega) = 0$。此处模式密度不连续。

3.5 已知 NaCl 晶体平均每对离子的相互作用能为

$$U(r)=-\frac{\alpha q^2}{4\pi\varepsilon_0 r}+\frac{\beta}{r^n}$$

其中马德隆常数α＝1.75, n=9, 平衡离子间距 r_0=2.82A

（1）试求光学支的最大频率

（2）计算与该频率相当的电磁波的波长，并与 NaCl 红外吸收频率的测量值进行比较。

3.11 一维复式格子 m = 5×1.67×10^{-24}g, M = 4m, β = 15N/m，求：

（1）光学波 $\omega_{\max}^{o}$， $\omega_{\min}^{o}$，声学波 $\omega_{\max}^{A}$

（2）相应声子能量是多少电子伏

（3）在 300K 时的平均声子数

（4）与 $\omega_{\max}^{o}$ 相对应的电磁波波长在什么波段

第十一讲：晶格热容的量子理论

固体的定容比热

在热力学中固体的定容比热定义为：

$$C_V = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T}\right)_V$$

其中 $\bar{E}$ 是固体的平均内能。一般情况下，它包括晶格振动能量和电子运动能量，当温度不太低时，电子对比热的贡献远比晶格振动的贡献小，这里我们先讨论晶格振动对比热的贡献。

杜隆－珀替定律

根据经典统计理论的能量均分定理，每一个简谐振动的平均能量是 $k_B T$，1 摩尔单原子固体中有 N_0 个原子， $N_0 = 6.02 \times 10^{23}$，共有 $3N_0$ 个简谐振动模，则总的平均能量为 $3N_0\, k_B T$，单原子固体的摩尔比热为：

$$C_V = 3N_0 k_B = 3R = 24.9 \text{ J/K mol}$$

即比热是一个与温度无关的常数。这个结论称为杜隆－珀替定律。在高温时，这个定律和实验符合得很好，但是在低温时，固体比热不再保持为常数，而是随温度下降很快趋于零。能量均分的经典理论不再适用，必须考虑晶格振动的量子效应。

声子的统计分布函数

根据量子理论，各个简谐振动的能量是量子化的，为

$$\left(n_j + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_j \quad n_j = \text{整数}$$

把晶体看成一个热力学系统，在简谐近似下各简正坐标 $Q_j\,(j = 1, 2, \cdots, 3N)$ 所代表的振动是相互独立的，应而可以认为这些振子构成近独立子系，直接写出它们的统计平均能量。

$$\bar{E}_j(T) = \frac{1}{2}\hbar\omega_j + \frac{\sum_{n_j} n_j \hbar\omega_j e^{-n_j\hbar\omega_j/k_BT}}{\sum_{n_j} e^{-n_j\hbar\omega_j/k_BT}} \tag{3-121}$$

令 $\beta = \dfrac{1}{k_B T}$，上式写成

$$\bar{E}_j(T) = \frac{1}{2}\hbar\omega_j - \frac{\partial}{\partial\beta}\ln\sum_{n_j} e^{-n_j\beta\hbar\omega_j} \tag{3-122}$$

对数中的连加式是一个几何级数，简单求和：

$$\sum_{n_j} e^{-n_j\beta\hbar\omega_j} = \frac{1}{1-e^{-\beta\hbar\omega_j}} \tag{3-123}$$

代入统计平均能量式得到

$$\bar{E}_j(T) = \frac{1}{2}\hbar\omega_j + \frac{\hbar\omega_j e^{-\hbar\omega_j/k_BT}}{1-e^{-\hbar\omega_j/k_BT}} = \frac{1}{2}\hbar\omega_j + \frac{\hbar\omega_j}{e^{\hbar\omega_j/k_BT}-1} \tag{3-124}$$

上式前一项为常数，一般称为零点能，后一项代表平均热能。

ω_j 声子对热容量的贡献

上式对 T 微商就得到频率为 ω_j 的声子对热容量的贡献：

$$\frac{d\bar{E}_j(T)}{dT} = k_B \frac{\left(\dfrac{\hbar\omega_j}{k_BT}\right)^2 e^{\hbar\omega_j/k_BT}}{\left(e^{\hbar\omega_j/k_BT}-1\right)^2} \tag{3-125}$$

将它与经典理论值 k_B 比较，首先的区别在于量子理论值与振动频率有关。

量子理论的高温极限

对于高温极限情况 $k_BT>>\hbar\omega_j$， $\hbar\omega_j/k_BT<<1$,将上式中的指数按 $\hbar\omega_j/k_BT$ 展开

$$\frac{d\bar{E}_j(T)}{dT}=k_B\frac{\left(\frac{\hbar\omega_j}{k_BT}\right)^2\left(1+\frac{\hbar\omega_j}{k_BT}+\cdots\right)}{\left[\frac{\hbar\omega_j}{k_BT}+\frac{1}{2}\left(\frac{\hbar\omega_j}{k_BT}\right)^2+\cdots\right]^2}\approx k_B \tag{3-126}$$

和经典值一致。这个结果在量子理论基础上说明了在较高温度时杜隆-珀替定律成立的原因。当振子的能量远远大于能量的量子 $\hbar\omega$时，量子效应可以忽略。

量子理论的低温情况

对于 $k_BT<<\hbar\omega_j$ 的低温情况，忽略分母中的 1，得到

$$\frac{d\bar{E}_j(T)}{dT}=k_B\left(\frac{\hbar\omega_j}{k_BT}\right)^2 e^{-\hbar\omega_j/k_BT} \tag{3-127}$$

由于$-\hbar\omega_j/k_BT$ 为很大的负值，振子对热容的贡献十分小，振动被冻结在基态，很难被热激发，因而低热容的贡献趋向于零。

晶格振动总的平均能量

N 个原子的晶体中共有 $3N$ 的自由度，必定有 $3N$ 个不同的频率，因此晶格振动总的平均能量为：

$$\bar{E}(T)=\sum_{j=1}^{3N}\bar{E}_j(T)=\sum_{j=1}^{3N}\left[\frac{1}{2}\hbar\omega_j+\frac{\hbar\omega_j}{e^{\hbar\omega_j/k_BT}-1}\right] \tag{3-128}$$

总热容

$$C_V=\sum_{j=1}^{3N}C_V^j=\sum_{j=1}^{3N}\frac{d\bar{E}_j(T)}{dT} \tag{3-129}$$

爱因斯坦模型

爱因斯坦假设晶体中各原子的振动是相互独立的，所有原子都以相同的频率ω_E 振动，每个原子可以沿 3 个方向振动，共有 $3N$ 个频率为ω_E 的简谐振动，振动的能量是量子化的。因此晶格振动总的平均能量为：

$$\bar{E}=3N\left[\frac{1}{2}\hbar\omega_E+\frac{\hbar\omega_E}{e^{\hbar\omega_E/k_BT}-1}\right]$$

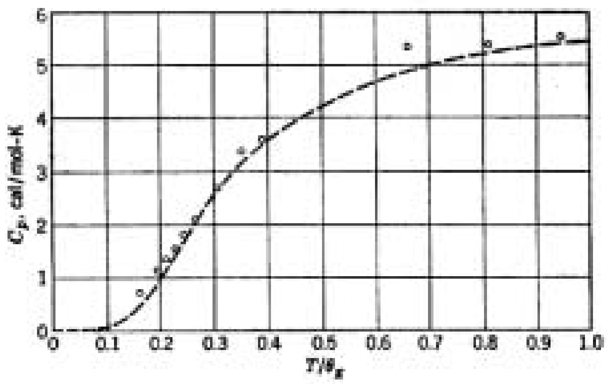


图 3-21 爱因斯坦理论与实验比较（圆点为金刚石实验值，温度以 $\theta_E=\hbar\omega_E/k_B$ 为单位）

晶格比热为

$$C_V=\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T}\right)_V=3Nk_B\left(\frac{\hbar\omega_E}{k_BT}\right)^2\frac{e^{\hbar\omega_E/k_BT}}{\left(e^{\hbar\omega_E/k_BT}-1\right)^2} \tag{3-130}$$

用上式和一个晶体热容的实验值比较时，可以适当选取，使理论值和实验值尽可能符合，反映了低温下降的基本趋势 ，但是理论值下降很陡，与实验不符。

爱因斯坦温度

通常用爱因斯坦温度代替频率 $\hbar\omega_E=k_B\theta_E$ ，这样晶格比热可以写成：

$$C_V=3Nk_B\left(\frac{\theta_E}{T}\right)^2\frac{e^{\theta_E/T}}{\left(e^{\theta_E/T}-1\right)^2}$$

选取合适的爱因斯坦温度，使晶格比热的理论值与实验值尽可能符合，对大多数固体，的值在几百 K 范围内。对于金刚石晶体θ_E=1320 K。

爱因斯坦模型高温极限

当温度比较高时，爱因斯坦比热公式简化为：

$$C_V=3Nk_B\left(\frac{\theta_E}{T}\right)^2\frac{e^{\theta_E/T}}{\left(e^{\theta_E/T}-1\right)^2}=3Nk_B\left(\frac{\theta_E}{T}\right)^2\left(\frac{T}{\theta_E}\right)^2=3Nk_B$$

这个结果与经典的杜隆－珀替定律一致。

爱因斯坦模型低温极限

当温度足够低时，爱因斯坦比热公式简化为：

$$C_V=3Nk_B\left(\frac{\theta_E}{T}\right)^2e^{-\theta_E/T}$$

晶格比热随温度指数下降，与实验值随温度 T^3 下降不符。

爱因斯坦模型的缺点

问题的根源在于格波之间的频率差别，认为所有振动频率都一样，这个假设过于简化了。特别是在低温，频率较低的声学波声子的频率变化很大，必须考虑声子的频率分布，计算振动模式密度，由此计算晶格比热。在高温时，由于量子效应已不显著，因此和经典理论的杜隆－珀替定律一致。

爱因斯坦模型的应用

对于原胞中多于一个原子的复式晶格，存在光学波。高温时比声学波振动模多的光学波振动模大量激发，很多光学波振动模的频率相差不大，因此爱因斯坦模型常常用于描述光学波声子对晶格比热的贡献。

德拜模型

德拜考虑了晶格振动不同的频率分布。将晶格作为弹性介质、格波作为弹性波来处理，计算了晶格振动的模式密度。对于一个确定的波矢 $\boldsymbol{q}$，有一个纵波和两个独立的横波。它们的频率和波数成正比，比例系数就是波速，分别为 C_l、C_t。各种不同波矢 $\boldsymbol{q}$ 的纵波和横波，组成了晶格的全部振动模。

晶格的热容

根据晶格比热的量子理论很容易得到每个振动模式的能量为

$$\bar{E}_j(T)=\frac{1}{2}\hbar\omega_j+\frac{\hbar\omega_je^{-\hbar\omega_j/k_BT}}{1-e^{-\hbar\omega_j/k_BT}}=\frac{1}{2}\hbar\omega_j+\frac{\hbar\omega_j}{e^{\hbar\omega_j/k_BT}-1} \tag{3-124}$$

晶格振动的总能量为：

$$\bar{E}(T)=\sum_j\bar{E}_j(T)=\sum_j\left[\frac{1}{2}\hbar\omega_j+\frac{\hbar\omega_j}{e^{\hbar\omega_j/k_BT}-1}\right]$$

引入振动模的态密度函数即单位频率间隔的振动模式数 $g(\omega)$后，求和可以改为积分：

$$\bar{E}=\int_0^{\omega_D}\left(\frac{1}{2}\hbar\omega+\frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/k_BT}-1}\right)g(\omega)d\omega=\int_0^{\omega_D}\frac{1}{2}\hbar\omega g(\omega)d\omega+\int_0^{\omega_D}\frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/k_BT}-1}g(\omega)d\omega$$

振动模的态密度函数

根据周期性边界条件，允许的 $\boldsymbol{q}$ 值在 $\boldsymbol{q}$ 空间形成均匀分布的点子，波矢空间单位体积的量子态数为 $V/(2\pi)^3$。V 表示所考虑的晶体的体积。由于 V 是一个宏观的体积，允许的 $\boldsymbol{q}$ 值在 $\boldsymbol{q}$ 空间是十分密集的，可以看做是准连续的。从波矢空间单位体积的量子态数通过色散关系可以确定振动模的态密度函数。

现在来求德拜模型中的振动模式密度函数 $g(\omega)$，考虑 $\boldsymbol{q}$ 空间中半径为 q，厚度为 dq 的球壳体积为 $4\pi q^2dq$ 中量子态数为

$$\frac{V}{(2\pi)^3}4\pi q^2dq$$

先考虑纵波，根据线形色散关系 $\omega = C_lq$ 可以改写为在 ω 到 $\omega+d\omega$ 频率范围内的纵波振动模式数为：

$$\frac{V}{2\pi^2C_l^3}\omega^2d\omega$$

类似地可以写出 2 个横波的振动模式数为：

$$2\times\left(\frac{V}{2\pi^2C_t^3}\omega^2d\omega\right)$$

加起来就得到在 ω 到 $\omega+d\omega$ 内总的格波的模式数为

$$g(\omega)d\omega=\frac{3V}{2\pi^2\bar{C}^3}\omega^2d\omega$$

频率分布函数或振动模的态密度函数为

$$g(\omega)=\frac{3V}{2\pi^2\bar{C}^3}\omega^2 \qquad (3\text{-}136)$$

其中

$$\frac{1}{\bar{C}^3}=\frac{1}{3}\left(\frac{1}{C_l^3}+\frac{2}{C_t^3}\right) \qquad (3\text{-}137)$$

德拜频率

连续介质包含无限多个自由度，而 N 个原子的自由度只有 $3N$ 个，对于波长短到可以和晶格常数相比或更短时，连续介质的弹性波近似必然导致很大的偏差。德拜假设频率大于某一截止频率 ω_D 的声子实际上是不存在的。这个截止频率 ω_D 可以由自由度确定。

$$\int_0^{\omega_D}g(\omega)d\omega=\frac{3V}{2\pi^2\bar{C}^3}\int_0^{\omega_D}\omega^2d\omega=3N \qquad (3\text{-}138)$$

或

$$\omega_D=\bar{C}\left[6\pi^2\left(\frac{N}{V}\right)\right]^{1/3} \qquad (3\text{-}139)$$

德拜温度

截止频率 ω_D 常常称为德拜频率，常用的还有德拜温度 θ_D ：

$$\theta_D=\frac{\hbar\omega_D}{k_B} \qquad (3\text{-}142)$$

德拜模型下的晶格热容

当温度 $T=0$ 时的零点能为：

$$E_0=\int_0^{\omega_D}\frac{1}{2}\hbar\omega g(\omega)d\omega$$

因为 $\omega_D=\bar{C}\left[6\pi^2\left(\frac{N}{V}\right)\right]^{1/3}$，$\theta_D=\frac{\hbar\omega_D}{k_B}$，因此 $\theta_D^3=\frac{\hbar^3\omega_D^3}{k_B^3}=\frac{\hbar^3}{k_B^3}\bar{C}^3\left[6\pi^2\left(\frac{N}{V}\right)\right]$

现在考虑与温度相关的晶格热振动能量，设 $x=\hbar\omega/k_BT$，

$$E(T)=\int_0^{\omega_D}\frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/k_BT}-1}g(\omega)d\omega=\int_0^{\omega_D}\frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/k_BT}-1}\frac{3V}{2\pi^2\bar{C}^3}\omega^2 d\omega$$

$$=\frac{3V}{2\pi^2\bar{C}^3}\int_0^{\omega_D}\frac{k_B^4T^4}{\hbar^3}\frac{(\hbar\omega/k_BT)^3}{e^{\hbar\omega/k_BT}-1}d(\hbar\omega/k_BT)=\frac{3V}{2\pi^2\bar{C}^3}\frac{k_B^4T^4}{\hbar^3}\int_0^{\frac{\theta_D}{T}}\frac{x^3}{e^x-1}dx$$

$$=9N\frac{T^4}{\theta_D^3}\int_0^{\frac{\theta_D}{T}}\frac{x^3}{e^x-1}dx$$

德拜模型中的晶格热容：

$$C(T)=\left(\frac{\partial\bar{E}(T)}{\partial T}\right)_V=\frac{d}{dT}\left(9N\frac{T^4}{\theta_D^3}\int_0^{\frac{\theta_D}{T}}\frac{x^3}{e^x-1}dx\right)$$

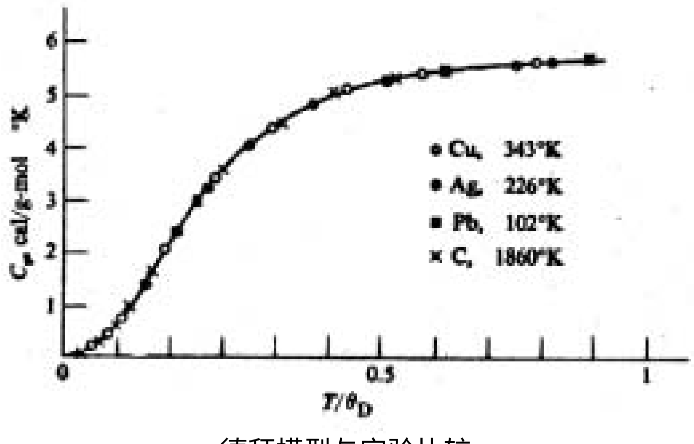
低温晶格比热 T^3 定律

在很低的温度，积分上限趋于无穷大。高频振动模对比热几乎没有贡献，比热决定于最低频率的振动，这些正是波长最长的弹性波。因此：

$$\int_0^{\infty}\frac{x^3dx}{e^x-1}=\frac{\pi^4}{15}$$

$$C_V=\left(\frac{\partial\bar{E}}{\partial T}\right)_V=\frac{12\pi^4Nk_B}{5}\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \qquad (3\text{-}144)$$

即在极低温晶格比热和温度 T^3 成正比。称为德拜 T^3 定律。实际上 T^3 定律一般只适用于大约 $T<\theta_D/30$ 的范围。一般元素固体的德拜温度约为几百 K，相当于 Hz。但是一些弹性模量大、密度低的晶体德拜温度较高，如金刚石为 2230 K，铍为 1440 K，硼为 1250 K。



德拜模型与实验比较

固体元素的德拜温度

元　　素	德拜温度	元　　素	德拜温度
Ag	225	金刚石	2230
Al	428	Ca	230
As	282	Cd	209
Au	165	Co	445
B	1250	Cr	630
Be	1440	Cu	343
Bi	119	Fe	470

晶格振动的模式密度

计算所有热力学函数时都要涉及到对各个晶格振动模式的求和，这就需要知道模式密度函数。以后还会看到，在讨论晶体的某些电学性质、光学性质、拉曼散射时，也要用到晶格振动模式密度函数。

我们可以定义模式密度函数

$$g(\omega)=\lim_{\Delta\omega\to 0}\frac{\Delta n}{\Delta\omega} \tag{3-145}$$

Δn 表示在ω–$\omega+\Delta\omega$间隔内晶格振动模式的数目，如果在 $\mathbf{q}$ 空间中根据$\omega(\mathbf{q})$=常数作出等频率面，那么在等频率面ω和$\omega+\Delta\omega$之间的振动模式的数目就是Δn 。

由于晶格振动模（格波）在 $\mathbf{q}$ 空间分布是均匀的，密度为 $V/(2\pi)^3$, V 为晶体体积，因此

$$\Delta n=\frac{V}{(2\pi)^3}\times(\text{频率为}\omega\text{和}\omega+\Delta\omega\text{的等频率面间的体积}) \tag{3-146}$$

如图 3-26 所示，等频率面间的体积可以表示成对体积元 $dsdq$ 在面上的积分

$$\Delta n=\frac{V}{(2\pi)^3}\int dsdq \tag{3-147}$$

其中 dq 表示两等频率面间的垂直距离，ds 为面积元，显然

$$dq\left|\nabla_q\omega(q)\right|=\Delta\omega$$

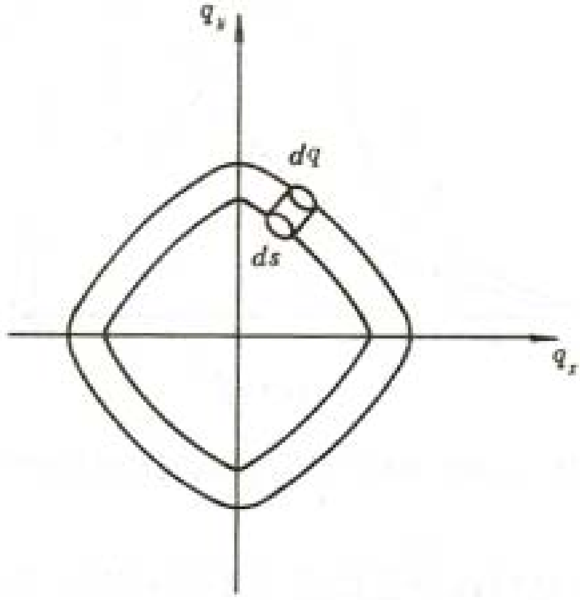


图 3－26　等频面示意图

因为$|\nabla_q\omega(q)|$表示沿法线方向频率的改变率，因此

$$\Delta n=\left[\frac{V}{(2\pi)^3}\int\frac{ds}{\left|\nabla_q\omega(q)\right|}\right]\Delta\omega \tag{3-148}$$

从而得到模式密度的一般表达式

$$g(\omega)=\frac{V}{(2\pi)^3}\int\frac{ds}{\left|\nabla_q\omega(q)\right|} \tag{3-149}$$

一维单原子链的模式密度函数

对一维情况，在 q 空间，一个 q 占据的体积为 $2\pi/L$，单位体积 q 中的密度为 $L/2\pi$，$L=Na$ 为单原子链的长度，其中 a 为原子间距，N 为原子数目。则在 dq 间隔内的振动模式数目为 $L/2\pi\ \times dq$ ，$d\omega$频率间隔内的振动模式数目为

$$\Delta n = 2 \times \frac{L}{2\pi} \frac{dq}{d\omega} d\omega \tag{3-150}$$

从而得到模式密度

$$g(\omega) = \frac{L}{\pi} \frac{1}{\frac{d\omega}{dq}} \tag{3-151}$$

对于一维单原子链，

$$\omega(q) = \sqrt{\frac{4\beta}{m}} \left| \sin \frac{1}{2} aq \right| = \omega_m \left| \sin \frac{1}{2} aq \right|$$

代入到(3-151)式得到

$$g(\omega) = \frac{2N}{\pi} \left(\omega_m^2 - \omega^2 \right)^{-\frac{1}{2}} \tag{3-152}$$

德拜近似下的模式密度

德拜近似的核心是色散关系为$\omega = \upsilon q$, q 空间的量子态数密度为$(L/2\pi)^n$，n 为维数。从 q 到 $q + dq$ 范围内的量子态数为：

$$\frac{L}{2\pi} \cdot 2dq, \quad \frac{S}{4\pi^2} \cdot 2\pi q dq, \quad \frac{V}{8\pi^3} \cdot 4\pi q^2 dq$$

应用色散关系，考虑一维只有一个纵波，二维一个横波一个纵波，三维两个横波一个纵波，模式密度为：

$$\frac{L}{\pi} \frac{1}{\upsilon}, \quad \frac{2S}{2\pi} \frac{\omega}{\upsilon^2}, \quad \frac{3V}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{\upsilon^3} \tag{3-153}$$

其它色散关系下模式密度

经常遇到的另一种情况是，

$$\omega = cq^2 \tag{3-154}$$

ω也是只与 $\mathbf{q}$ 的绝对值 q 有关。对于三维情况在 $\mathbf{q}$ 空间等频率面为球面，半径为$\sqrt{\omega/c}$，在球面上

$$\left| \nabla_q \omega(q) \right| = \frac{d\omega}{dq} = 2cq$$

是一个常数。因此

$$\begin{aligned} g(\omega) &= \frac{V}{(2\pi)^3} \int \frac{ds}{\left| \nabla_q \omega(q) \right|} = \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{1}{\left| \nabla_q \omega(q) \right|} \int ds \\ &= \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{1}{2cq} 4\pi q^2 = \frac{V}{(2\pi)^2} \frac{1}{c^{3/2}} \omega^{1/2} \end{aligned} \tag{3-155}$$

二维情况

$$g(\omega) = \frac{S}{(2\pi)^2} \frac{1}{2cq} 2\pi q = \frac{S}{4\pi c} \tag{3-156}$$

一维情况

$$g(\omega) = \frac{L}{2\pi} \frac{1}{2cq} \times 2 = \frac{L}{2\pi\sqrt{c}} \tag{3-157}$$

范霍夫奇点

$\nabla_{\mathbf{q}}\omega(\mathbf{q})=0$ 的点称为范霍夫奇点，也叫临界点。在这一点 $g(\omega)$趋向无穷。临界点是和晶体的对称性相联系的，它常常出现在布里渊区的某些高对称点上。

例题 11.1

讨论在德拜近似下有 N 个相同原子组成长度为 L 的一维晶格振动的模式密度和德拜温度，有 N 个相同原子组成面积为 S 的二维晶格振动的模式密度和德拜温度，有 N 个相同原子组成体积为 V 的三维晶格振动的模式密度和德拜温度。

解答：

模式密度：色散关系为 $\omega=\upsilon q$，**设波速为常数υ，** q 空间的量子态数密度为 $\frac{L}{2\pi},\frac{S}{4\pi^2},\frac{V}{8\pi^3}$。

从 q 到 $q+dq$ 范围内的量子态数为：

$$\frac{L}{2\pi}\cdot 2dq\,,\quad \frac{S}{4\pi^2}\cdot 2\pi q dq\,,\qquad \frac{V}{8\pi^3}\cdot 4\pi q^2 dq$$

应用色散关系，考虑一维只有一个纵波，二维一个横波一个纵波，三维两个横波一个纵波，有：

$$\frac{L}{\pi}\frac{1}{\upsilon},\qquad \frac{2S}{2\pi}\frac{\omega}{\upsilon^2},\qquad \frac{3V}{2\pi^2}\frac{\omega^2}{\upsilon^3}$$

由总振动模式数等于自由度数：$\int_0^{\omega_D}\rho(\omega)=nN$　得德拜频率：

$$\int_0^{\omega_D}\frac{L}{\pi}\frac{1}{\upsilon}d\omega=N\,,\quad \int_0^{\omega_D}\frac{s}{\pi}\frac{\omega}{\upsilon^2}d\omega=2N\,,\quad \int_0^{\omega_D}\frac{3V}{2\pi^2}\frac{\omega^2}{\upsilon^3}d\omega=3N$$

得：$\omega_D=\frac{\pi N\upsilon}{L}$，　$\omega_D=(\frac{4\pi N}{s})^{1/2}\upsilon$，　$\omega_D=(\frac{6\pi^2 N}{V})^{1/3}\upsilon$

德拜温度：$\theta_D=\frac{\hbar\omega_D}{k_B}$

习题

3.8 有 N 个相同原子组成面积为 S 的二维晶格，在德拜近似下计算比热，并论述在低温极限比热正比于 T^2。讨论有 N 个相同原子组成长度为 L 的一维晶格，在德拜近似下计算比热，并论述在低温极限比热正比于 T。

3.10 设晶体中每个振子的零点振动能 $\frac{1}{2}\hbar\omega$，试用德拜模型求晶体的零点振动能。讨论一维、二维和三维的情况。$\int_0^{\omega_D}\frac{\hbar\omega}{2}\rho(\omega)d\omega=\frac{1}{4}N\hbar\omega_D$，$\frac{2}{3}N\hbar\omega_D$，$\frac{9}{8}N\hbar\omega_D$

11.1 讨论在德拜近似下有 N 个相同原子组成长度为 L 的一维晶格振动的模式密度和德拜温度，有 N 个相同原子组成面积为 S 的二维晶格振动的模式密度和德拜温度，有 N 个相同原子组成体积为 V 的三维晶格振动的模式密度和德拜温度。

第十二讲：晶格的热膨胀和热传导

如果已知晶体的自由能函数 $F(T,V)$， V 为晶体体积，就可以根据

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$$

写出晶体的状态方程。

晶格的自由能函数

晶格的自由能函数可以一般地写成

$$F = -k_B T \ln Z$$

Z 为配分函数

$$Z = \sum e^{-E_i/k_B T}$$

连加式是对所有晶格的能级 E_i 相加。能级 E_i 除包括原子处于格点位置时的平衡晶格的能量 $U(V)$外，还有各格波的振动能

$$\sum_j \left(n_j + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_j$$

j 标志各不同格波，n_j 为相应的量子数。配分函数 Z 包括系统的所有量子态，因此应分别对每个 n_j ＝1, 2, …相加，从而得到

$$Z = e^{-U/k_B T}\prod_j e^{-\frac{1}{2}(\hbar\omega_j/k_B T)}\left[\sum_{n_j=0}^{\infty} e^{-n_j\hbar\omega_j/k_B T}\right] = e^{-U/k_B T}\prod_j e^{-\frac{1}{2}(\hbar\omega_j/k_B T)}\left[\frac{1}{1-e^{-\hbar\omega_j/k_B T}}\right]$$

代入自由能公式得到

$$F = U + k_B T\sum_j\left[\frac{1}{2}\frac{\hbar\omega_j}{k_B T} + \ln\left(1-e^{-\hbar\omega_j/k_B T}\right)\right] \qquad (3\text{-}158)$$

当晶格体积改变时，格波频率也将改变，所以上式除 U 以外，各频率ω_j 也是宏观量 V 的函数。由自由能 F 可以根据

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$$

写出晶格的状态方程，温度 T 不变

$$p = -\frac{dU}{dV} - \sum_j\left(\frac{1}{2}\hbar + \frac{\hbar}{e^{\hbar\omega_j/k_B T}-1}\right)\frac{d\omega_j}{dV}$$

格临爱森假设

上式包含了各振动频率对体积 V 的复杂的依赖关系，格临爱森针对这种情况，提出了一个有用的近似，首先将上式写成

$$p = -\frac{dU}{dV} - \sum_j\left(\frac{1}{2}\hbar\omega_j + \frac{\hbar\omega_j}{e^{\hbar\omega_j/k_B T}-1}\right)\frac{1}{V}\frac{d\ln\omega_j}{d\ln V} \qquad (3\text{-}159)$$

则求和表示晶格总的平均振动能 $\bar{E}$。表征频率随体积变化的

$$\frac{d\ln\omega_j}{d\ln V}$$

是一个无量纲的量，格临爱森假设它对所有振动频率相同，得到格临爱森状态方程

$$p=-\frac{dU}{dV}+\gamma\frac{\bar{E}}{V} \tag{3-160}$$

其中γ称为格临爱森常数

$$\gamma=-\frac{d\ln\omega}{d\ln V}$$

用格临爱森方程讨论晶体热膨胀

热膨胀是在不施加压力情况下，体积随温度的变化，所以令 $p = 0$，得到

$$\frac{dU}{dV}=\gamma\frac{\bar{E}}{V} \tag{3-161}$$

将 $U(V)$在平衡体积 V_0 附近展开，注意到

$$\left(\frac{dU}{dV}\right)_{V_0}=0$$

由于一般热膨胀$\Delta V/V_0$ 比较小，可以把(3-161)左边$\dfrac{dU}{dV}$的在 V_0 附近展开，只保留ΔV 的一级项，得到

$$\left(\frac{d^2U}{dV^2}\right)_{V_0}\Delta V=\gamma\frac{\bar{E}}{V}$$

或

$$\frac{\Delta V}{V_0}=\frac{\gamma}{V_0\left(\dfrac{d^2U}{dV^2}\right)_{V_0}}\left(\frac{\bar{E}}{V}\right)=\frac{\gamma}{K}\left(\frac{\bar{E}}{V}\right) \tag{3-162}$$

晶体的体积热膨胀系数

上式对温度微商得到晶体的体积热膨胀系数

$$\alpha=\frac{1}{V_0}\frac{d\Delta V}{dT}=\frac{\gamma}{K}\frac{C_V}{V} \tag{3-163}$$

此式常称为格临爱森定律。对很多材料的测量证实了格临爱森关系，根据实验确定的γ值一般在 1—2 之间。

从一维双原子链讨论

一维双原子链的振动频率

$$\omega^2=\beta\frac{m+M}{mM}\left\{1\pm\left[1-\frac{4mM}{(m+M)^2}\sin^2 aq\right]^{1/2}\right\}$$

其中只有前面的β 依赖于链的长度 $2Na$，相当于三维晶格的体积 V，两边求对数，并对 $\ln(2Na)$求微商得到

$$\gamma=-\frac{d\ln\omega}{d\ln(2Na)}=-\frac{1}{2}\left[\frac{d\ln\beta}{d\ln(2Na)}\right]=-\frac{1}{2}\frac{d\ln\beta}{d\ln a} \tag{3-164}$$

由于

$$\beta=\left(\frac{d^2V(r)}{dr^2}\right)_a=\ddot{V}(a)$$

格临爱森常数为

$$\gamma=-\frac{a\dddot{V}(a)}{\ddot{V}(a)} \tag{3-165}$$

考虑到晶格势能的展开式

$$V(r)=V(a+\delta)=V(a)+\frac{1}{2}\ddot{V}(a)\delta^2+\frac{1}{6}\dddot{V}(a)\delta^3+\cdots$$

假设非简谐作用不存在，$\dddot{V}(a)=0$ 则$\gamma = 0$，$\alpha = 0$，将不会发生热膨胀。在完全的简谐振动中，原子间的作用力正好抵消，非简谐作用部分使势能对 $r = a$ 不完全对称，在δ<0 处，比简谐作用更陡斜，表示作用力变强了；在δ>0 处，比简谐作用更平缓，表示作用力减弱了，因此，非简谐作用使得原子在振动时引起一定的相互排斥，引起热膨胀。

势能函数讨论热膨胀

我们用经典统计的方法来估算原子离开平衡位置的平均位移。设 r_0 为原子的平衡位置，δ为原子离开平衡位置的位移，将原子在 $r_0+\delta$ 的势能对平衡位置展开：

$$U(r_0+\delta)=\beta\delta^2-g\delta^3-f\delta^4+\cdots$$

其中β，g，f 系数都是正数。按玻耳兹曼统计，平均位移为：

$$\bar{\delta}=\frac{\int_{-\infty}^{\infty}\delta\, e^{-U/k_BT}d\delta}{\int_{-\infty}^{\infty}e^{-U/k_BT}d\delta}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty}\delta\, e^{-U/k_BT}d\delta=\int_{-\infty}^{\infty}\delta\, e^{-\beta\delta^2/k_BT}\left(1+\frac{g\delta^3}{k_BT}+\frac{f\delta^4}{k_BT}\right)d\delta=\frac{3\pi^{1/2}}{4}\frac{g(k_BT)^{3/2}}{\beta^{5/2}}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty}e^{-U/k_BT}d\delta=\int_{-\infty}^{\infty}e^{-\beta\delta^2/k_BT}\left(1+\frac{g\delta^3}{k_BT}+\frac{f\delta^4}{k_BT}\right)d\delta=\left(\frac{\pi k_BT}{\beta}\right)^{1/2}$$

$$\bar{\delta}=\frac{3g}{4\beta^2}k_BT$$

这个结果显示，晶格的热膨胀取决于势能展开的奇次方项系数，是非简谐效应。如果只考虑简谐作用，晶格没有热膨胀。由此得线膨胀系数

$$\alpha=\frac{1}{r_0}\frac{d\bar{\delta}}{dT}=\frac{3}{4}\frac{gk_B}{\beta^2r_0}$$

是一个与温度无关的常数。如果考虑势能展开式中更高次项，线膨胀系数将与温度有关。

声子热导率

在固体中声子的表示为热导的傅里叶定律：

$$\boldsymbol{j}^q=-\kappa\nabla T \tag{3-166}$$

根据分子运动论，先考虑声子只能沿 x 方向运动的一维模型，在 x 点有一半的声子来自高温的一边，一半的声子来自低温的一边。设$\varepsilon(T)$为每一个声子在热平衡温度 T 的热能，最后一次碰撞在 x'[$x-\upsilon t$]点的声子具有平均热能$\varepsilon(T[x-\upsilon t])$，从高温一边到达 x 点的声子携带热能$\varepsilon(T[x-\upsilon t])$。如果单位体积的声子数为 n，它们在 x 点对热流密度的贡献为$(n/2)\upsilon\varepsilon(T[x-\upsilon t])$；

从低温一边到达 x 点的声子对热流密度的贡献为$(n/2)(-\upsilon)\,\varepsilon(T[x+\upsilon t])$。
考虑到高低温两边声子在 x 点对热流密度的贡献，有：

$$j^q=\frac{1}{2}n\upsilon\left[\varepsilon\left(T\left[x-\upsilon\tau\right]\right)-\varepsilon\left(T\left[x+\upsilon\tau\right]\right)\right]$$

如果在平均自由程 $l=\upsilon\tau$ 范围温度的变化很小，在 x 点展开上式

$$j^q=n\upsilon^2\tau\frac{d\varepsilon}{dT}\left(-\frac{dT}{dx}\right)$$

扩展到三维情况，只需将υ用υ_x代替，由于

$$\left\langle\upsilon_x^2\right\rangle=\left\langle\upsilon_x^2\right\rangle=\left\langle\upsilon_x^2\right\rangle=\frac{1}{3}\upsilon^2$$

因为

$$n\frac{d\varepsilon}{dT}=\frac{N}{V}\frac{d\varepsilon}{dT}=\frac{1}{V}\frac{dE}{dT}=c_V$$

c_V为单位体积的声子比热。因此

$$j^q=\frac{1}{3}\upsilon^2\tau c_V\left(-\nabla T\right)$$

或

$$\kappa=\frac{1}{3}\upsilon^2\tau c_V=\frac{1}{3}\upsilon l c_V \tag{3-167}$$

这里υ^2是声子速率平方的平均值。

非简谐近似和声子碰撞

晶格振动在简谐近似下，不同格波是完全独立的，不存在声子间的碰撞。这种情况相当于完全忽略气体分子之间的相互作用。格波也不可能达到统计平衡。实际上相互作用势能存在高次项，这样就使简正坐标包含二次项和交叉项，非简谐作用使不同格波之间可以交换能量，达到统计平衡。也就是不同振动模的声子之间存在相互作用或碰撞。势能的 3 次方项对应三声子过程：两个声子碰撞产生另一个声子，或一个声子分裂成两个声子。在热导问题中声子的碰撞起着限制平均自由程的作用。如果晶格振动也就是声子间不存在相互作用，热导率将为无穷大，晶体内不可能存在温度梯度。实际情况是在晶体内建立温度梯度是完全可能的。由此声子之间必定存在相互作用，当它们从高温处移向低温处时，相互间会发生碰撞，因此声子在晶体中移动时，有一个平均自由程 l，这是平均两次碰撞之间声子所走过的距离。

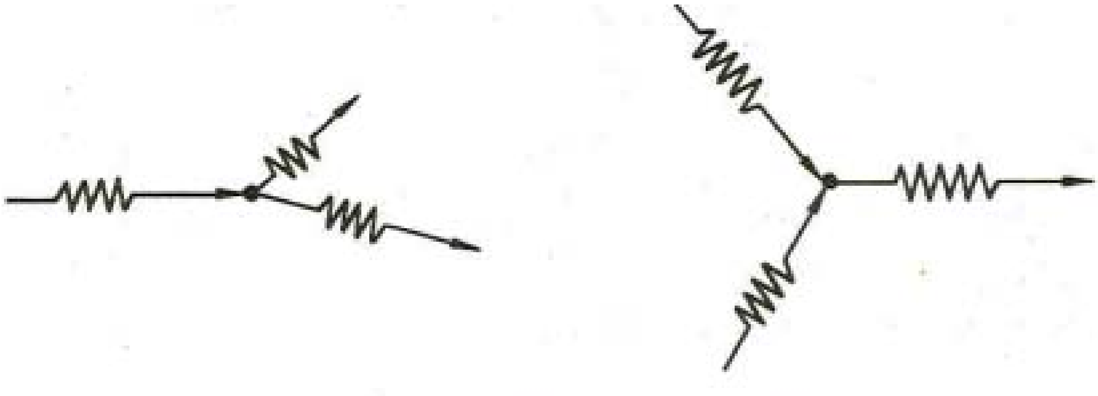


图 3－29　声子间相互"碰撞"的示意图

声子间的碰撞必须满足能量守恒和准动量守恒。以两个声子碰撞产生另一个声子的三声子过

程为例，有：

$$\hbar\omega_{\boldsymbol{q}_1}+\hbar\omega_{\boldsymbol{q}_2}=\hbar\omega_{\boldsymbol{q}_3}$$

$$\hbar\boldsymbol{q}_1+\hbar\boldsymbol{q}_2=\hbar\boldsymbol{q}_3+\hbar\boldsymbol{G}_n \tag{3-168}$$

其中 $\boldsymbol{G}_n$ 为倒格子矢量。 $\boldsymbol{q}_1,\boldsymbol{q}_2,\boldsymbol{q}_3$ 都在第一布里渊区内。对于 $\boldsymbol{G}_n=0$ 有：

$$\hbar\boldsymbol{q}_1+\hbar\boldsymbol{q}_2=\hbar\boldsymbol{q}_3 \tag{3-169}$$

在碰撞过程中声子的总动量没有变化，称为正常过程或 N (normal) 过程，在此过程中只是改变了动量的分布，不影响热流的方向，不产生热阻。

对于 $\boldsymbol{G}_n\neq 0$ 的情况，称为翻转过程或 U (Umklapp) 过程，在翻转过程中，两个具有正 q_x 声子的碰撞可能在碰撞后给出一个具有负 q_x 的声子，从而改变了热流方向，因此翻转过程对热阻是有贡献的。

高温情况

晶格振动将具有较多的振动模式和较大的振动幅度，就是有较多的声子被激发。平均声子数由温度决定：

$$\bar{n}=\frac{1}{e^{\hbar\omega/k_BT}-1}\approx\frac{k_BT}{\hbar\omega}$$

高温时声子数正比于温度，相互碰撞的几率增大，自由程减小，这时平均自由程和温度 T 成反比。

低温情况

$T<<\theta_{\mathrm{D}}$ 时，平均自由程为

$$\lambda\propto e^{\theta_{\mathrm{D}}/\alpha T}$$

α为 2-3 之间的数字，表明当温度下降时，自由程将迅速增长。

小样品热导

尺寸小的样品的自由程由样品尺寸决定，比相同温度大样品自由程短得多。热导更低，在这种情况下，热导率随温度的变化主要决定于热容量，低温下随温度下降趋近 T^3 关系。

习题

3.9 写出量子谐振子系统的自由能，证明在经典极限，自由能为

$$F\cong U_0+k_BT\sum_q\ln\left(\frac{\hbar\omega_q}{k_BT}\right)$$

12.1 格临爱森常数 (Grüneisen constant) 。(1) 证明频率为 ω 的声子模式的自由能为 $k_BT\ \ln\left[2\sinh\left(\hbar\omega_k/2k_BT\right)\right]$。为了得到这个结果，必须保留零点能$\hbar\omega/2$。(2) 以$\Delta$表示体积相对改变，那么晶体的这个自由能可以写成：

$$F(\Delta,T)=\frac{1}{2}B\Delta^2+k_BT\sum\ln\left[2\sinh\left(\hbar\omega_k/2k_BT\right)\right]$$

其中 B 是体积弹性模量。假定 ω_k 对体积的依赖关系为 $\delta\omega/\omega=-\gamma\Delta$，其中 γ 称为格临爱森常数。如果将 γ 取作和模式 k 无关，证明：当

$$B\Delta=\gamma\sum\frac{1}{2}\hbar\omega\ \coth\left(\hbar\omega/2k_BT\right)$$

时，F 相对于Δ成为极小，并且证明：借助热能密度可以将此式写成$\Delta=\gamma U(T)/B$。(3) 证明：对于德拜模型，$\gamma=-\partial\ln\theta_D/\partial\ln V$。注意：在这个理论中涉及多种近似，结果 (1) 只有在ω不依赖于温度时才成立，而对于不同的模式，γ 可能相差甚远。

第十四讲：非晶态固体的热学性质

非晶态固体的结构 [1]

非晶态固体原子排列不具有周期性，因此不具有长程序，但是非晶态固体中原子的排列也不是杂乱无章的，仍然保留有原子排列的短程序。

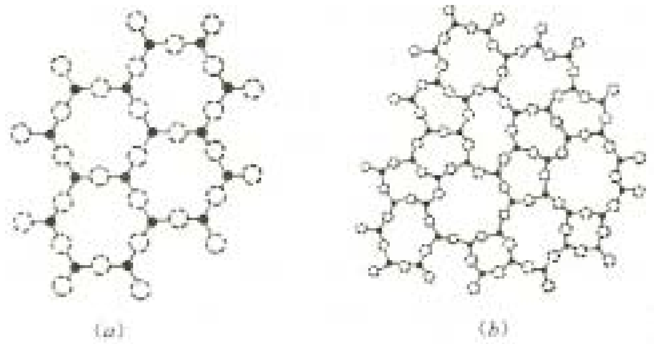


图 1-36 二维示意图
(a) 规则网络 (b) 无规网络

图 1-36 (*a*) 表示理想晶体原子排列的规则网格，(*b*) 表示非晶态原子排列的无规网格。晶体硅具有金刚石结构，每个硅原子与周围 4 个硅原子形成正四面体结构。近邻原子之间的距离（称为键长）和连线之间的夹角（称为键角）都是相同的。非晶硅中每个硅原子周围也是有 4 个近邻原子，形成四面体结构，只是键长和键角的数值有一定的无规起伏。非晶硅的结构就是由这些四面体单元构成的无规网络。所谓短程序包含：(1) 近邻原子的数目和种类；（2）近邻原子之间的距离（键长）；(3) 近邻原子配置的几何方位（键角）。非晶硅结构基本上保留了晶体硅的短程序。要确定非晶态材料的结构还需要知道原子连结中的拓扑规律，例如各种原子环的概率分布。

衍射图案 [2] (本小节中所有公式序号引用原参考文献中的序号)

晶体单胞的几何结构因子为

$$f_s = \sum_{j=1}^{s} f_j e^{-i\,\Delta\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}_j} \tag{2.43}$$

$\Delta\boldsymbol{k} = \boldsymbol{k}'-\boldsymbol{k}$ 为散射波矢，$\boldsymbol{r}_j$ 为单胞中原子的位置矢量，对单胞中所有 s 个原子求和。在非晶态情况下修改为

$$S(\Delta\boldsymbol{k}) = \sum_m f_m e^{-i\,\Delta\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}_m} \tag{17.1}$$

f_m 为原子的原子形状因子。对整个非晶态固体中所有原子求和。对$\Delta\boldsymbol{k}$ 散射波矢的散射强度为

$$I = S^* S = \sum_m \sum_n f_m f_n e^{i\,\Delta\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{r}_m-\boldsymbol{r}_n)} \tag{17.2}$$

$$I = \sum_m \sum_n f_m f_n e^{iKr_{mn}\cos\alpha} \tag{17.3}$$

K 是$\Delta\boldsymbol{k}$ 的幅值，r_{mn} 是 $\boldsymbol{r}_m-\boldsymbol{r}_n$ 的幅值，α是$\Delta\boldsymbol{k}$ 和 $\boldsymbol{r}_m-\boldsymbol{r}_n$ 之间的夹角。在非晶态固体中，$\boldsymbol{r}_m-\boldsymbol{r}_n$ 可以取所有的方向，在遍布球的相因子的平均值为

$$\left\langle e^{iKr_{mn}\cos\alpha}\right\rangle = \frac{1}{4\pi}2\pi\int_{-1}^{1} d\left(\cos\alpha\right) e^{iKr_{mn}\cos\alpha} = \frac{\sin Kr_{mn}}{Kr_{mn}} \tag{17.4}$$

我们得到散射强度的德拜结果

$$I = \sum_m \sum_n f_m f_n \sin Kr_{mn} / Kr_{mn} \tag{17.5}$$

单原子非晶材料

对于单原子非晶材料，$f_m = f_n = f$，分出 $m=n$ 项，对 N 个原子的样品有

$$I = Nf^2\left[1+\sum_m{}'\left(\sin Kr_{mn}\right)/Kr_{mn}\right] \tag{17.6}$$

求和遍及除 $m=n$ 的所有的原子。如果$\rho(r)$是距离参考原子距离为 r 的原子浓度，改写上式

$$I = Nf^2\left[1+\int_0^R dr 4\pi r^2 \rho(r)\left(\sin Kr\right)/Kr\right] \tag{17.7}$$

R 是很大的样品半径。如果ρ_0 是平均浓度，有

$$I = Nf^2\left\{1+\int_0^R dr 4\pi r^2\left[\rho(r)-\rho_0\right]\left(\sin Kr\right)/Kr + \left(\rho_0/K\right)\int_0^R dr 4\pi r \sin Kr\right\} \tag{17.8}$$

第二项积分给出平均浓度的散射强度，可以忽略。除非在非常小的角度。当 $R\to\infty$时变成δ函数。

径向分布函数

定义液态结构因子，

$$S(\boldsymbol{K}) = I/Nf^2 \tag{17.9}$$

忽略δ函数

$$S(\boldsymbol{K}) = 1+\int_0^\infty dr 4\pi r^2\left[\rho(r)-\rho_0\right]\left(\sin Kr\right)/Kr \tag{17.10}$$

定义径向分布函数 $g(r)$

$$\rho(r) = g(r)\rho_0 \tag{17.11}$$

液态结构因子变成

$$S(\boldsymbol{K}) = 1+4\pi\rho_0\int_0^\infty dr\left[g(r)-1\right]r^2\left(\sin Kr\right)/Kr = 1+\rho_0\int d\mathbf{r}\left[g(r)-1\right]e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} \tag{17.12}$$

应用三维傅立叶积分定理得到

$$g(r)-1 = \frac{1}{8\pi^3\rho_0}\int d\mathbf{K}\left[S(\boldsymbol{K})-1\right]e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} = \frac{1}{2\pi^2\rho_0 r}\int dK\left[S(\boldsymbol{K})-1\right]K\sin Kr \tag{17.13}$$

从实验测量的结构因子 $S(\boldsymbol{K})$根据此式可以计算径向分布函数 $g(r)$。

图 1-39[1] 中给出了非晶硅和晶体硅的径向分布的 $4\pi r^2\rho(r)$实验结果，在 r=2.35Å 处有第一个峰，峰下的积分面积为 4，表明它们都有 4 个最近邻。在 r=3.86Å 处有第二个峰，晶体硅第二个峰下的积分面积为 12，表明它们有 12 个次近邻。非晶硅第二个峰下的积分面积约为 11.6，与晶体硅基本一致，但是非晶硅和晶体硅第二个峰的形状、峰高和峰宽已经有了区别，这是非晶硅中键角的无规分布造成的。非晶硅的径向分布函数不存在第三个峰，表明

在这样一个距离的尺度非晶硅的结构与晶体硅有了明显的差别。

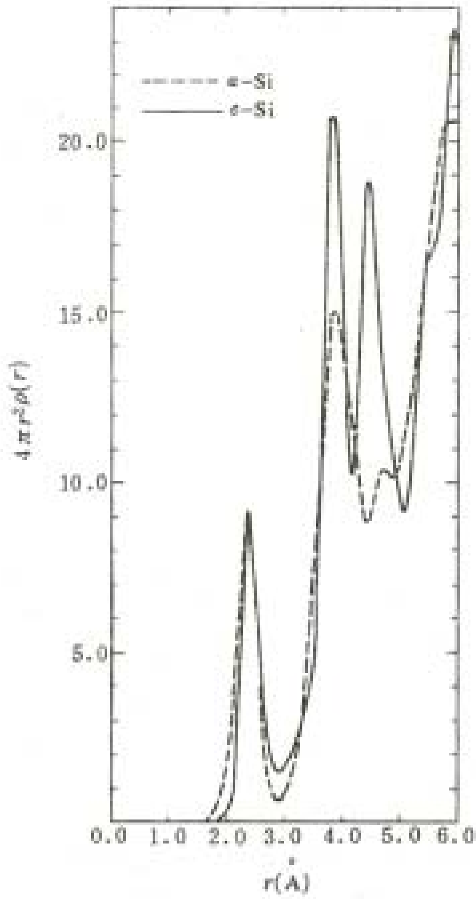


图 1－39 非晶硅和晶体硅的径向分布函数

非晶固体中的原子振动[3] (本小节中所有公式序号引用原参考文献中的序号)

由于非晶固体中不存在平移对称性，因而不存在格波的概念，波矢 $\boldsymbol{q}$ 也没有意义，所以不再有色散关系。但是，非晶固体中原子仍然有一系列本征振动，若非晶固体包含有 N 个原子，$3N$ 个自由度，根据理论力学的小振动理论，总是有 $3N$ 个简正坐标。在简谐近似下，这些简正坐标是相互独立的，每个简正坐标就是一种本征振动模。每个简正坐标的运动是谐振子，能量是量子化的。因而非晶固体中可以有声子的概念，振动模式密度的概念仍然适用。但是声子没有准动量。

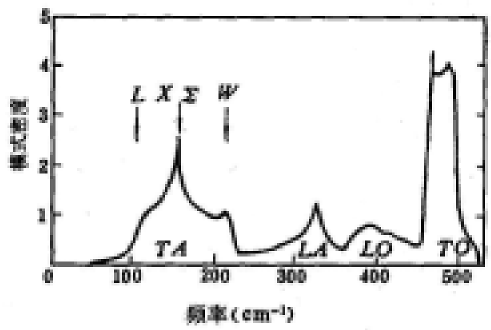


图 3－34 晶体硅的模式密度

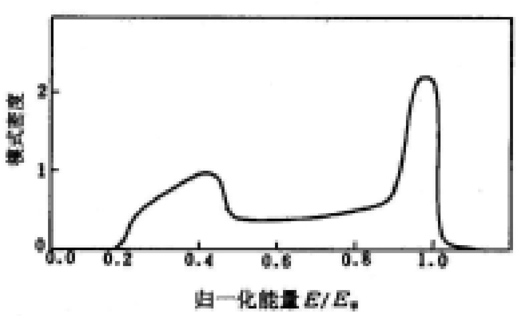


图 3－35 非晶硅的模式密度

在晶体中，只需要知道一个单胞的所有原子的坐标就可以计算出晶格振动的模式密度，而在非晶固体中通常选取一个包含几百个原子的非常大的超晶胞近似地模拟非晶态材料进行计算，计算量非常大。图 3－34 中给出了晶体硅原子振动模式的计算结果，其中 TO 表示横光学振动；LO 表示纵光学振动；TA 表示横声学振动；LA 表示纵声学振动。图 3－35 中给出了非晶态硅原子振动模式的计算结果，其中 E0 是最大声子能量。可以看出它们的基本形式是类似的，只是晶体的模式密度中存在的一些锐利结构，在非晶材料中变得比较圆滑了。晶体模式密度中的锐利结构是与范霍夫奇点相联系的，范霍夫奇点是由晶体对称性所决定的。同一种固体材料的晶态和非晶态的振动模式密度具有类似的形式，这一点有普遍性，它表明振动模式密度的总体形式在很大程度上是由近邻原子间的相互作用力的性质决定。

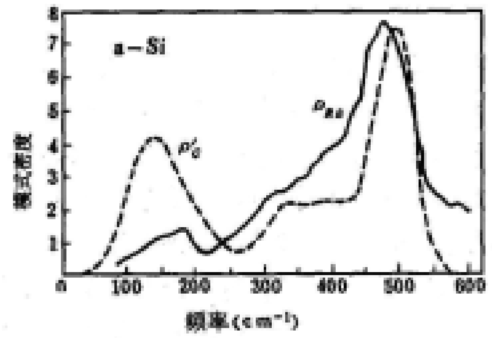


图 3－36　非晶硅的喇曼光谱

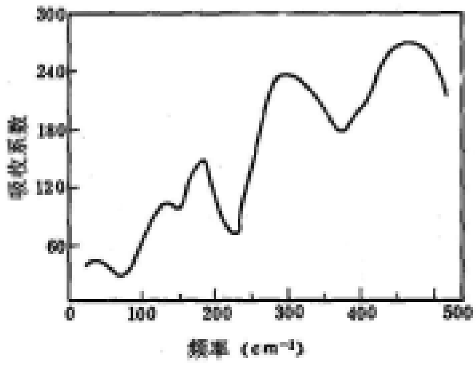


图 3－37　非晶硅的红外吸收光谱

图 3－36 和图 3－37 中给出了非晶硅的喇曼光谱和红外吸收光谱。在晶体材料中，晶格振动与光相互作用，需要满足准动量守恒条件，因而一级红外吸收和喇曼光谱表现为尖锐的峰（对于非离子性晶体，例如硅，由于一级电矩等于零，观察不到红外吸收的一级谱）。但是非晶态材料则不然，由于非晶态没有平移对称性，因而在原子振动与光相互作用时，没有准动量守恒选择定则的限制，原则上在整个频率范围内所有振动模都有贡献，如图 3－36 和图 3－37 所示。非晶固体的红外吸收谱、喇曼光谱谱线强度正比于振动模式密度 $g(\omega)$和振子强度 $f(\omega)$ 。$f(\omega)$中包含有跃迁矩阵元的平方，它是依赖频率ω而变化的。一般来说 $f(\omega)$是ω的缓变函数，可以由红外吸收谱和喇曼光谱获得振动模式密度 $g(\omega)$的基本形式。在图 3－36 中的虚线表示的是晶体的喇曼光谱与它是很相似的。在图 3－37 中的红外吸收谱也大体相似，但比喇曼光谱有更多的峰的结构。利用激光的高度单色性和高亮度，把喇曼光谱的灵敏度大大提高了，可以用喇曼光谱的峰是尖锐还是弥散的作为检验材料是晶态还是非晶态的一种手段。

非晶态固体的比热和热导率[4] (本小节中所有公式序号引用原参考文献中的序号)

1970 年代初，从非晶态固体比热的研究开始，人们逐渐认识到，几乎所有的非晶态固体约在 1K 温度以下，有定性上相似的行为。包括随温度近线性变化的比热，大致比例于 T^2 的热导率。非晶态固体有多种形式：普通的玻璃和金属玻璃，非晶态半导体，非晶态聚合物等等。这些材料在化学成分及微观物理结构方面都十分不同，因而这种行为的共性是让人吃惊的。

1971 年 Zeller 和 Pohl 对晶态 SiO_2（石英）和非晶态 SiO_2 比热的测量表明，低温下他们的行为十分不同，晶态 SiO_2 的比热与德拜模型给出的结果一致。非晶态 SiO_2 的弹性常数和晶态的相差甚微，本应有相近的晶格比热，但是实验结果显示非晶比热数值明显高出，在 0.1K 到 1K 之间，比热可以很好地表述为

$$c = c_1 T + c_2 T^3 \qquad (9.5.1)$$

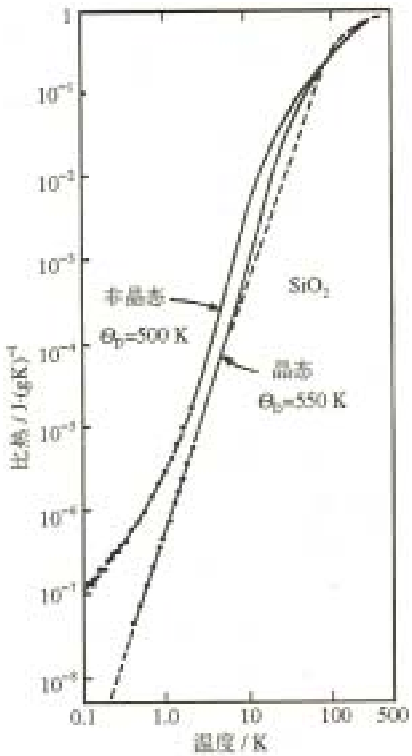


图 9.16 晶态和非晶态 SiO_2 的低温比热（取自 R. C. Zeller and R. O. Pohl，Phys. Rev. B4 (1971)，2029）

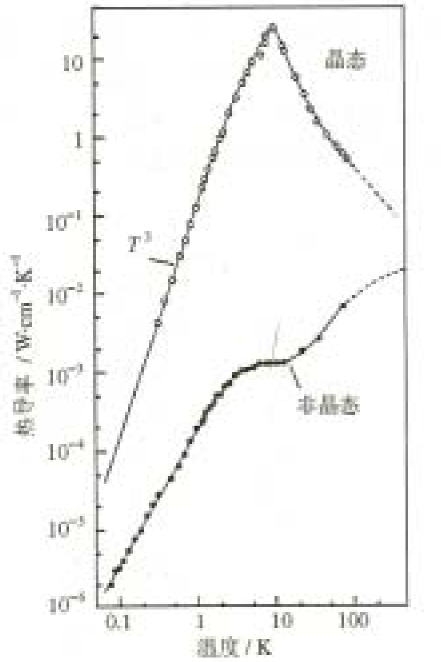


图 9.17 晶态和非晶态石英(SiO_2)的低温热导率（取自 R. C. Zeller and R. O. Pohl，Phys. Rev. B4 (1971)，2029）

其中 c_3 要比德拜模型值大一些。在远低于 1K 的温度，主要是第一项，比热随温度线性变化，随后发现，这是非晶态固体普遍的性质。更精确一些，上式中的线性项应写成 $c_1T^{1+\beta}$ 的形式，β值依赖于材料，在 0.1 和 0.3 之间。

晶态材料的晶格热导为

$$\kappa=\frac{1}{3}c\upsilon l \tag{9.5.2}$$

在低温下，声子的平均自由程受样品尺寸的限制，不随温度变化，υ为平均声速，对确定的材料亦是常数，热导率随温度的变化取决于比热随温度的变化，按照德拜模型，应该正比于 T^3，从图 9-17 中看到，在 10K 以下，晶态石英热导率随温度的变化有很好的 T^3 行为。非晶态石英的热导率变化较缓，数据分析表明，其主要特征是低温下随温度按 T^2 规律变化。这同样出乎意料，也同样是非晶态固体的普遍行为。精确的测量表明 1K 以下热导率随温度的变化应写成比例于 $T^{2-\beta'}$ 的形式，β'与比热的指数β大小相近，但并不相等。图中非晶态石英的热导率在 1-10K 有一平台，即近似为常数。在更高的温度区间，比例于 T^n 的变化，n 的数值非常接近于 1。在更宽的温度范围内也表现出行为的共性。

两能级隧穿模型

非晶态固体低温比热、热导率反常行为的发现，导致对非晶态固体多方面的深入研究，提出了多个理论模型，其中发展得最好，且广为接受的是两能级隧穿系统模型。

在理想的晶体中，所有的原子或分子在晶格中占据确定的位置，只有一个许可的位形。相反地，在非晶态固体中，与晶体格子对应的是无规网络，可以有很多不同的位形。两能级隧穿模型基本的假定是在非晶态固体中，某些原子，或一组原子至少有两个能量接近于简并的可能位形，且在两位形间有一定的隧穿几率。形式上这等价于在双势阱中运动的粒子。如图 9.18 所示，两势阱间小的能量差Δ，称为非对称度，隧穿参数 $\eta=d\left(2mV/\hbar^2\right)^{1/2}$ 反映了粒

子在两势阱间隧穿的难易程度，其中 V 为势垒高度，d 是两势阱间的距离，m 为粒子的质量。

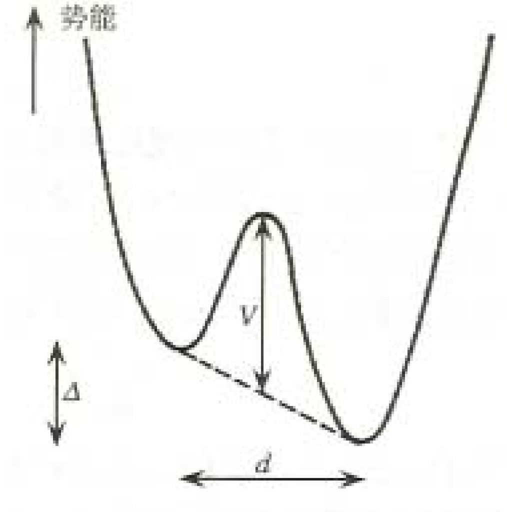


图 9.18　两能级隧穿模型中双势阱示意

在非晶态固体中，隧穿系统的各参数并无确定值，会在宽的范围内变化，两能级隧穿模型假定$\varDelta$和η是相互独立的，且单位体积两能级系统的态密度为常数，即

$$P(\varDelta,\eta)\,d\varDelta\mathrm{d}\eta=\bar{P}d\varDelta\mathrm{d}\eta \tag{9.5.3}$$

这是两能级隧穿模型中最重要的假定。模型还假定，在无序固体中，两能级系统的密度很低，一般不需要考虑它们的相互作用。

对一个能量分别为 0 和$\varDelta$的两能级系统，系统的能量为

$$\varepsilon=\frac{\varDelta e^{-\varDelta/k_BT}}{1+e^{-\varDelta/k_BT}} \tag{9.5.4}$$

因而比热为

$$c=\frac{\partial\varepsilon}{\partial T}=\frac{\varDelta^2}{k_BT^2}\frac{e^{-\varDelta/k_BT}}{\left(1+e^{-\varDelta/k_BT}\right)^2} \tag{9.5.5}$$

总的比热要考虑所有可能的两能级系统的贡献，即

$$c=k_B\int_0^\infty\left[\left(\frac{\varDelta}{k_BT}\right)^2\frac{e^{-\varDelta/k_BT}}{\left(1+e^{-\varDelta/k_BT}\right)^2}\right]\mathrm{d}\varDelta\approx\frac{\pi^2}{6}k_B^2\bar{P}T \tag{9.5.6}$$

可见比热对温度的线性依赖关系来源于两能级系统的贡献，并直接联系于 $\bar{P}$ 为常数这一假定。

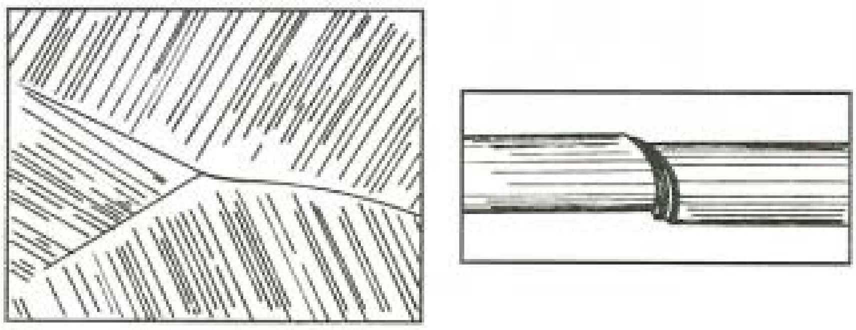
1．黄　昆 韩汝琦　固体物理基础 高等教育出版社，1988 北京 p41
2．C. Kittel, “Introduction to Solid State Physics” 7th Edition, John Wiley & Sons, Inc., 1996, New York, p521
3．黄　昆 韩汝琦　固体物理基础 高等教育出版社，1988 北京 p149
4．阎守胜 固体物理基础（第二版） 北京大学出版社，2003 北京 p201

第十五讲：晶体中的缺陷和扩散上

理想晶体的主要特征是其中原子的排列具有严格的周期性，但是实际晶体中原子的排列由于很多原因总是要或多或少地偏离这种严格的周期性，实际晶体内部存在各种各样的缺陷和位错。这些缺陷和位错影响晶体的力学、热学、电磁学和光学等各种性质。所谓缺陷就是对严格周期性的破坏。缺陷可以分为点缺陷、线缺陷和面缺陷。点缺陷包括空位、填隙原子、色心和极化子等；线缺陷包括位错和小角晶界，小角晶界可以看成是一些刃位错的排列；面缺陷指堆积缺陷，晶体中在主要晶体结构的晶面中夹杂有其它晶格结构的晶面排列。我们着重研究点缺陷和线缺陷。先讨论位错，然后讨论点缺陷。

金属的范性形变和临界切应力

金属受到的应力超过弹性限度时会发生永久形变，称为范性形变。在近代原子理论发展以后，开始时不仅没有对发生范性的机理提出说明，反而发现了理论上的严重矛盾。其后正是在解决这个矛盾中提出了关于位错的假说。当应力超过弹性限度而使金属发生范性形变时，可以在表面上观测到所谓滑移带的条纹，如图 12-2 的多晶金相图和一个单晶样品的示意图。从单晶的情况容易看到，滑移带的出现实际上反映了沿着一点的晶面路边的晶体发生了相对滑移。对于一定的晶体材料，存在产生范性形变的最小的切应力τ_c，称为临界切应力。实验研究金属的临界切应力一般在 1-10 公斤/厘米^2。



(a) 多晶　　(b) 单晶

图 12－2　滑移带

理论上的困难

当时从理论上说明滑移遇到了严重的困难。图 12-3 表示两层相对滑移的原子，x 和 d 分别表示相对位移的距离和两层原子的间距。

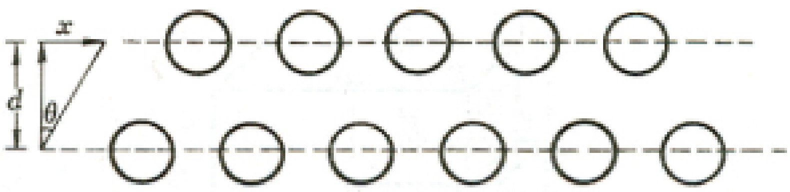


图 12－3　理想晶体滑移

从理论上粗略估计，只有当 x 达到与原子间距可以比拟或为原子间距的一定分数时，才会发生不稳定的情况，致使两层原子发生滑移，$x=\eta d$，η是一分数。如果很粗略地仍旧用胡克定律估计所必须的切应力，则有

$$\tau \approx G\frac{x}{d} \approx \eta G$$

其中 G 为切变模量，对一般金属 G 的数量级是 10^5 公斤/厘米 ^{2}。η的数量级为 1，这样从理论上估计切应力就比实际发生滑移的切应力大了 4-5 个数量级。更精确的理论计算表明，η 应当是几十分之一，切应力就比实际发生滑移的切应力大了 3-4 个数量级。

局部滑移假说和刃位错

为了解决金属范性形变理论和实验的矛盾，提出了滑移不是在整个晶面上同时发生的，而是先在局部区域发生，然后滑移区域不断扩大以致遍及整个晶面。根据整个机制，在滑移过程中，如图 12-5（*b*）所示，在 *HE* 处多出一行原子，除 *FE* 处的附近，由于上下两层原子数不同，局部地完全丧失了晶格排列，四周的原子基本上仍保持晶格排列。这种局部的晶格缺陷集中在滑移区的边界线 *FE* 附近，整个线状的缺陷就是刃位错。刃位错是在滑移面上局部滑移区的边界，位错线和滑移方向垂直。在原子排列看，如同垂直于滑移面插进了一层原子，刃位错就在插进的一层原子的刃上。

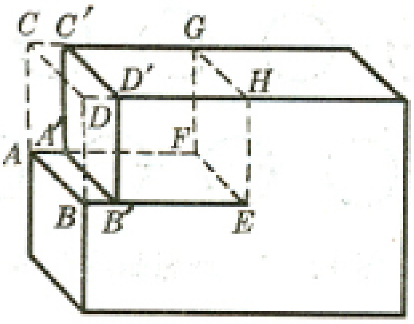


图 12－4　局部的滑移

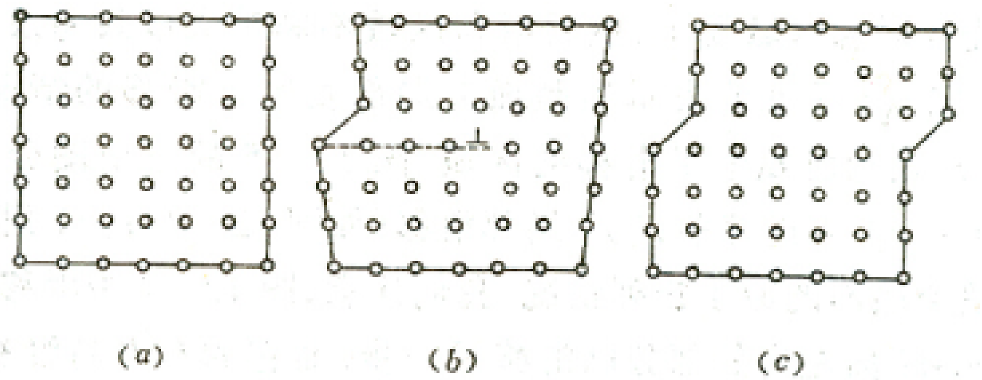


图 12－5　滑移过程图

滑移的过程是滑移区域不断扩展的过程。而位错正是滑移区的边界。一个刃位错从滑移面的一边运动到另一边就完成了如图 12-5 所示的滑移过程。位错移动一步，只有位错附近的原子做了比较微小的移动，而且，这里的原子和正常格点上的原子不一样，处在相对很不稳定的状况，所以在很小的切应力下就可以使位错移动。具体的理论计算表明，所需的切应力大小和实际产生滑移的切应力基本一致。这就解决了前面所讲的严重的矛盾。

螺位错

螺位错的特点是位错线和滑移方向平行。图 12-7 示意地表明螺位错和滑移的关系。设

想把晶体沿一个铅垂面 *ABCD* 切开，使两边的晶体上下相对滑移一个原子间距，然后粘合起来就得到图 12-7 所示的情况。这里滑移区的边界 *BC* 显然和滑移方向平行。除去 *BC* 线附近的局部区域内原子外，原子依然保持晶格排列。只有在 *BC* 线附近的局部区域内原子丧失了晶格排列，构成了所谓螺位错缺陷。如果在原子面上环绕螺位错走一周，就会从一个晶面转到下一个晶面。这样原子已经不再构成一系列平行的平面，而是形成以螺位错为轴的螺旋面，螺位错的名称正是从这个特点而来的。

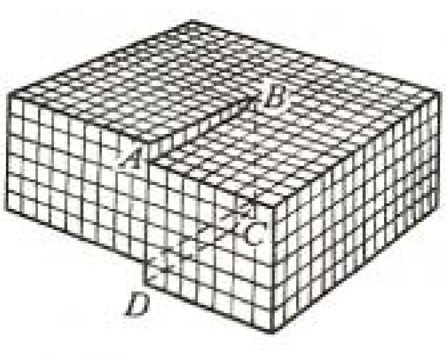


图 12－7 螺位错和滑移

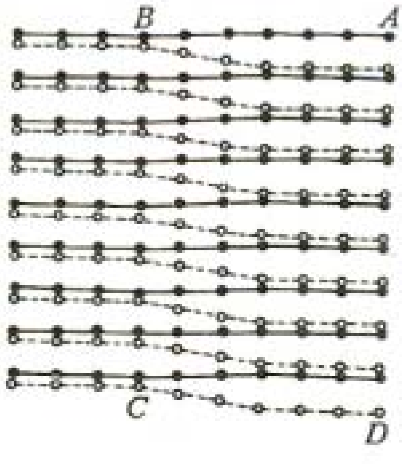
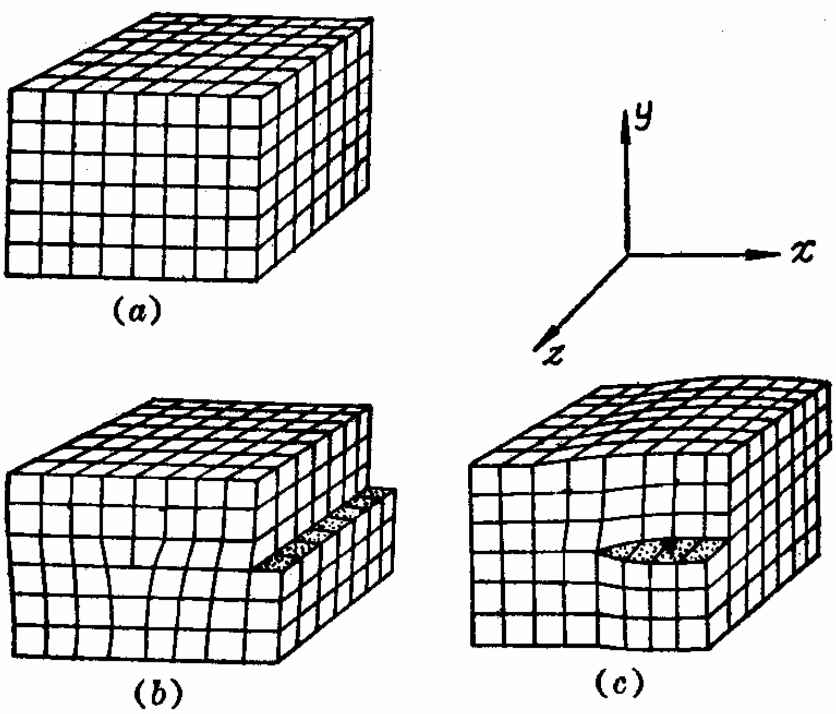


图 12－8 螺位错原子排列图

伯格斯矢量

这里介绍一种确定伯格斯矢量的方法。在刃位错的情况下，在垂直刃位错线的晶面内作一个包围刃位错线的经过格点原子的闭合折线，忽略相邻原子之间间距的微小差别，这个闭合折线沿滑移方向的矢量和称为伯格斯矢量 **b**。它和位错线垂直；在螺位错的情况下，在螺旋晶面内作一个包围螺位错线的经过格点原子的闭合折线，忽略相邻原子之间间距的微小差别，这个闭合折线沿滑移方向的矢量和就是螺位错的伯格斯矢量 **b**。它和螺位错线平行。晶体中原子的位置总是相应于能量最小的位置，所以伯格斯矢量 **b** 的大小总是等于滑移方向一个或几个原子间距。



图：作一个包围位错线的经过格点原子的闭合折线确定伯格斯矢量

位错密度

位错密度是与晶体中一个单位面积相截交的位错线数目。位错密度的范围是：在最好的硅和锗的晶体中为 10^2 位错/厘米 ^{2} 以下，在严重形变的金属晶体中可达 10^{11}～10^{12} 位错/厘米 ^{2}。有时位错密度取为单位体积中位错线的总长度。

螺位错和晶体生长

理想晶体生长的理论预计：对于蒸汽中的晶体生长过程来说，新晶体成核要求蒸汽过饱和度（定义为蒸汽压对平衡蒸汽压之比）的量级为 10，在完整晶体表面上形成一个二维的单原子层要求蒸汽过饱和度量级为 1.5，Volmer 和 Schults 观测到蒸汽过饱和度下降到低于 1%时碘晶体的生长。而在此条件下理论生长速率应当下降到定义为最小可观测生长速率的 e^{-3000}倍。这个巨大的分歧表明在理想晶体的完整表面上新的单层成核的困难。但是，如果在晶体表面存在一个螺位错，那就根本不需要一个新层成核，螺位错在晶体表面提供了一个天然的生长台阶，而且原子沿螺位错台阶集合生长不会消灭台阶，晶体沿螺位错线不断生长，台阶移动的角速度愈靠近螺位错线愈大，因此逐渐形成了螺旋形的晶体生长台阶。现在用扫描隧道显微镜很容易观测到这种螺旋形的晶体生长台阶。

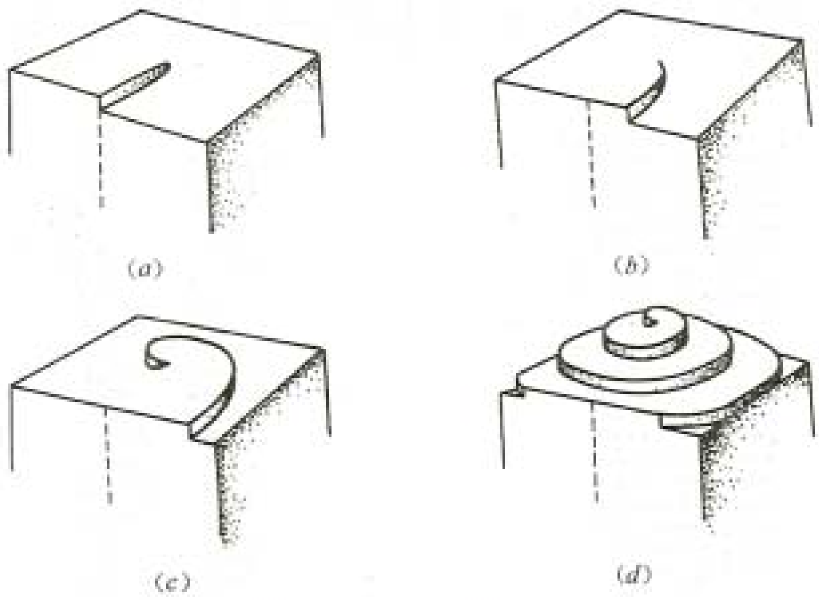
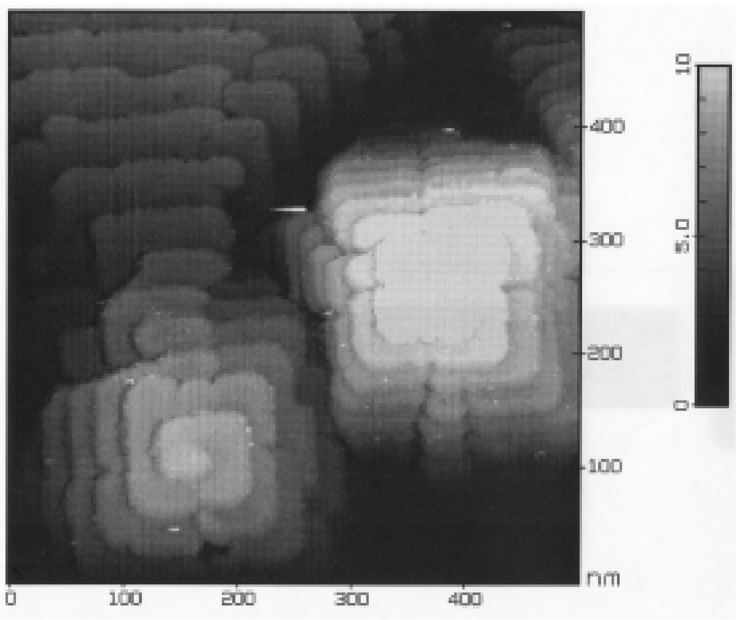
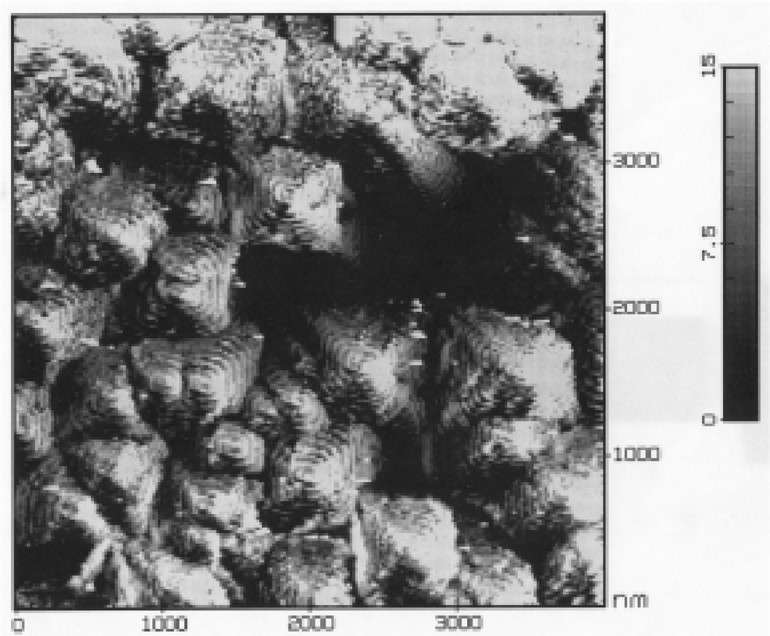


图 12－9 生长台阶的发展



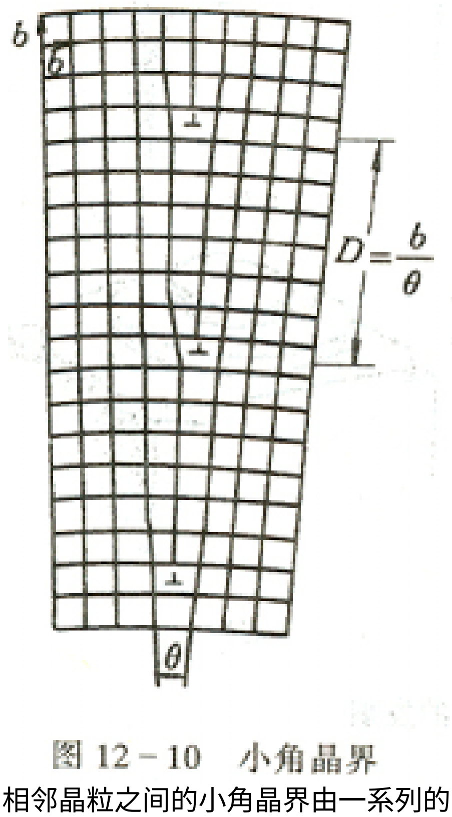
图：YBCO 外延薄膜的 STM 小尺度图像，清楚地观测到晶体生长的螺位错。



图：YBCO 外延薄膜的 STM 的大尺度图像，清楚地观测到晶体生长的螺位错群。

位错和小角晶界

即使在同一晶体内部也常常发现存在不同区域，它们的晶格之间有小的角度差别。相互有小角度倾斜的两部分晶体之间的小角晶界，可以看成由一系列刃位错排列而成。



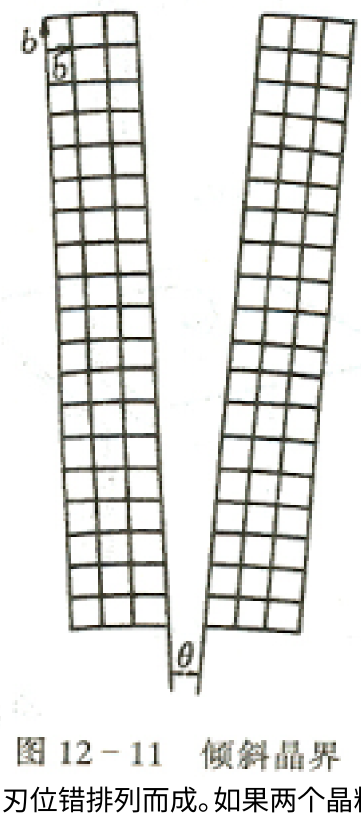


图 12－10　小角晶界　　图 12－11　倾斜晶界

伯格斯提出相邻晶粒之间的小角晶界由一系列的刃位错排列而成。如果两个晶粒之间的夹角为 θ，b 为伯格斯矢量的大小，则这些刃位错之间的距离为 $D = b/\theta$。与完整的理想晶体中的原子扩散相比，晶粒间界和位错对扩散的阻力较小，是扩散的开放通道。经过范性形变的材料中的扩散比经过退火的晶体中扩散强，沿晶界的扩散对固体中某些扩散过程起控制作用。金属经过冷加工，晶格产生范性形变和弹性畸变后，再在较高温度下退火，就可以写成小角晶界。在这个过程中，通过弹性应力场的相互作用而驱使位错运动并排列起来，其结果，可

以使晶格内的弹性畸变降低，图 12-12 示意地表示出一个弯曲晶体的位错依次经历的排列过程。

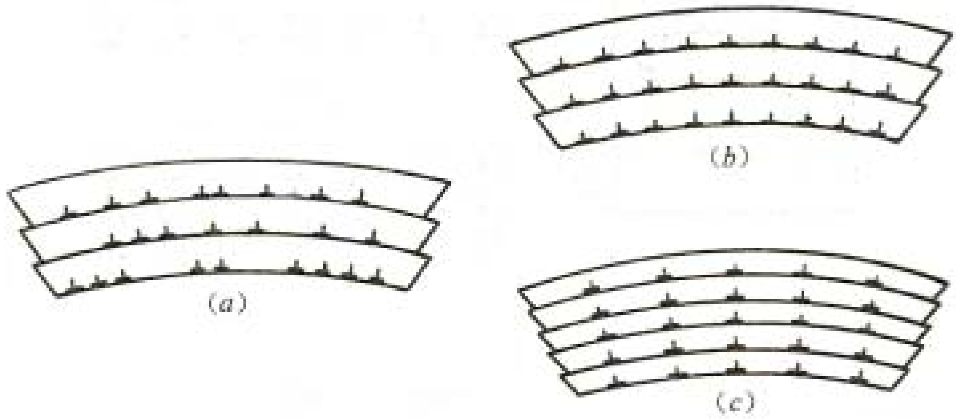


图 12－12　弯曲晶体中的位错排列

位错和空位

处于高温的晶体有较多的空位，当温度降低时，空位可能凝聚在一起，在晶体中形成空隙，当空隙周围的原子向空隙塌陷时，空隙的边缘形成刃位错。一般认为，从高温熔融状态凝固的晶体中的位错正是起源于空位的凝聚过程。

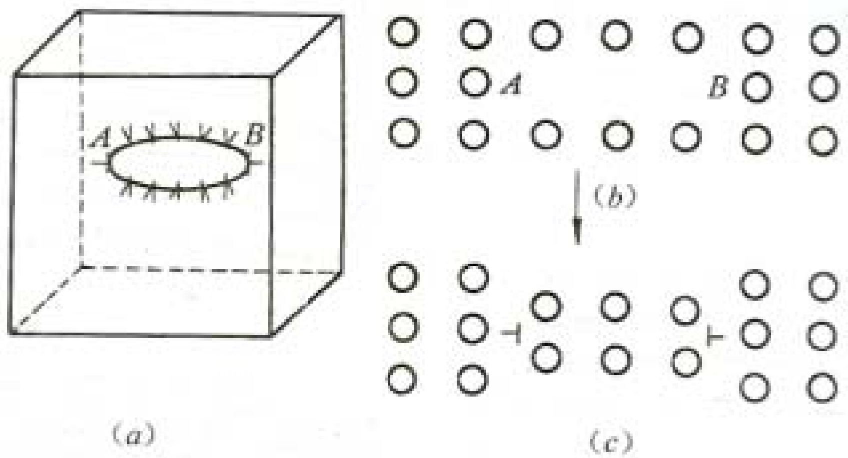


图 12－13　空位凝结和位错环

另一种重要的现象为刃位错的“ 攀移 ”：刃位错可以在滑移面内运动，也可以在垂直滑移面的方向上运动，这种运动称为攀移。攀移总是伴随着空位（或间隙原子）的产生或消灭。

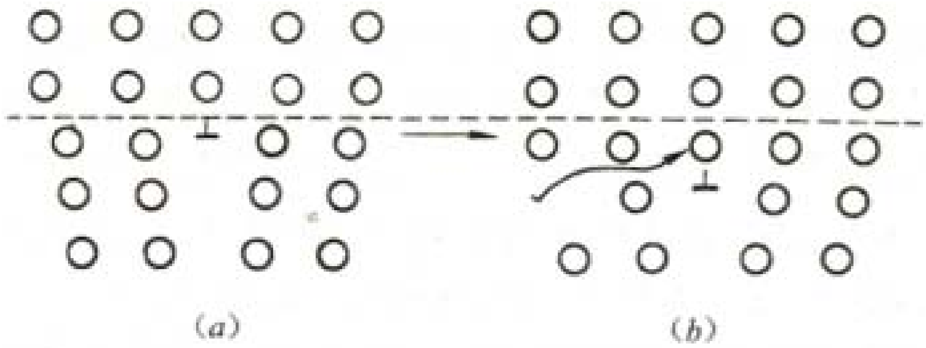


图 12－14　攀移

第十六讲：晶体中的缺陷和扩散下

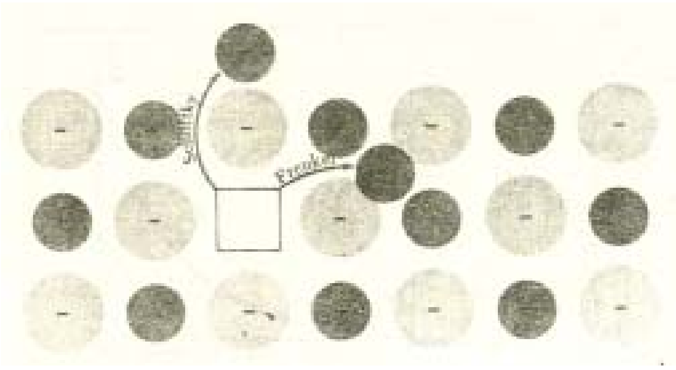
点缺陷

发生在一个或几个晶格常数的线度范围内的缺陷如空位、填隙原子和杂质原子等都属于点缺陷。而由晶格上原子或离子的热运动产生的空位和填隙原子又称为热缺陷。为了改善晶体的某种性能，常常在晶体中有控制地引进杂质原子，形成替位式杂质型的点缺陷。

热缺陷

晶体中格点位置上的原子或离子可以看作是处于自己的势能最低的平衡位置，不是固定不动的，而是在平衡位置附近振动。它们的热振动的能量有涨落，当能量大到一定程度时，原子有可能脱离原来的格点，移到邻近的原子空隙中，失去多余的动能后就被束缚在那里成为填隙原子。填隙原子经过一段时间后，可能返回原来位置，和空位复合；也可能移到较远的间隙中去。这样形成的空位和填隙原子称为热缺陷。

如果在一定的温度下，缺陷的产生和复合的过程相平衡，晶体中空位和填隙原子的数目相等，这样的缺陷称为弗仑克尔缺陷；如果晶体中的原子或离子离开格点后，并不在晶体内部形成填隙原子，而是移到晶体表面上正常格点的位置，这样在晶体中只有空位，这样的缺陷称为肖脱基缺陷。



弗仑克尔缺陷和肖脱基缺陷

热缺陷的统计平衡数

当晶体中存在热缺陷时，它的内能增加，但同时熵也增加，在一定的温度晶体达到热平衡时，有一定数目 n 的热缺陷存在，使得自由能 F 最小。设热平衡时空位的数目为 n_1，每形成一个空位所需的能量，即将晶格内部一个格点上的原子放到晶体表面上去所需的能量为 u_1，内能将增加

$$\Delta U = n_1 u_1 \qquad (12\text{-}5)$$

晶格中有 n_1 个空位时，整个晶体将包含 $N+n_1$ 个格点，N 个相同的原子将可能有

$$W_1 = C_{N+n_1}^{N} = \frac{(N+n_1)!}{N!n_1!}$$

种不同的方式排列在格点上。这将使熵增加：

$$\Delta S_1 = k_B \ln \frac{(N+n_1)!}{N!n_1!} \qquad (12\text{-}6)$$

自由能的改变为：

$$\Delta F_1 = n_1 u_1 - k_B T \ln \frac{(N+n_1)!}{N!n_1!} \qquad (12\text{-}7)$$

在一定的温度下，晶体处于热平衡时自由能取极小值：

$$\left(\frac{\partial \Delta F_1}{\partial n_1}\right)_T = u_1 - k_B T \ln \frac{(N+n)}{n} = 0 \qquad (12\text{-}8)$$

其中，应用了关于阶乘的斯特令公式，当 x 是大数时：

$$\frac{d\ \ln(x!)}{dx}=\ln x$$

实际上一般只有少数格点为空位，$n_1 << N$，因此可得：

$$n_1 \cong Ne^{-u_1/k_BT} \qquad (12\text{-}9)$$

按照同样的计算，可以求出填隙原子的数目为：

$$n_2 = Ne^{-u_2/k_BT}$$

其中 u_2 表示形成一个间隙原子所需要的能量，N 为晶格中间隙的数目。

例题 12.1 在离子晶体中，由于电中性的要求，肖脱基缺陷都成对地产生，令 n 为正负离子的对数，E 是形成一对缺陷所需的能量，N 为整个离子晶体中正负离子对的数目，证明：$n \approx Ne^{-E/2k_BT}$。

解:从 N 个正离子中取出 n 个正离子, 形成正离子空位的可能形式数为

$$W_+ = \frac{(N+n)!}{n!N!} = C_{N+n}^n$$

对负离子也是如此 $$W_- = \frac{(N+n)!}{n!N!} = C_{N+n}^n = W_+$$

那么, 正负离子对的总的形式数是： $$W = W_+W_- = \left[\frac{(N+n)!}{n!N!}\right]^2$$

自由能改变为 $\Delta F = nE - k_BT\cdot\ln W$

自由能取极小值 $$\frac{\partial\Delta F}{\partial n} = E - k_BT\frac{\partial(\ln W)}{\partial n} = E - 2k_BT\ln\frac{N+n}{n} = 0$$

以上推导用了斯特令公式 $\dfrac{d\ln(x!)}{dx} = \ln x$

$$n = (N+n)\cdot\exp(-\frac{E}{2k_BT}) \approx N\exp(-\frac{E}{2k_BT})$$

替位式杂质原子

硅、锗单晶体是 4 价的半导体材料，在没有杂质纯净的情况下，它们的导电性能很差，如果在高纯的硅、锗单晶体中有控制地掺入微量的 3 价杂质 B、Al、Ga 和 In 等，或微量的 5 价杂质 P、As 和 Sb 等，可以使硅、锗的导电性能有很大的改变。例如在 10^5 个硅原子中掺入一个硼（B）原子，就可以使硅的电导率增加 10^3 倍。实验证明，这些杂质原子在硅、锗晶体中形成替位式缺陷，代替硅、锗原子所占的位置。

制备红宝石晶体时，在$\alpha\text{–}Al_2O_3$的粉末烧结过程中有控制地掺入少量的 Cr_2O_3 的粉末，使铬离子 Cr^{3+}替代少量的铝离子 Al^{3+}。1960 年出现的第一台激光器就是由红宝石制成的。

色心

将碱卤晶体放在碱金属的蒸气中加热，然后骤冷到室温，原来透明的晶体就出现了颜色，氯化钠变成淡黄色，氯化钾变成紫色，氟化锂变成粉红色等等。这些晶体的吸收光谱在可见光区有一个钟形的吸收带，称为 F 带，产生这个吸收带的吸收中心称为 F 心。F 心是一个卤素负离子空位加上一个被束缚在其周围库仑场中的电子，和氢原子很相似，因此 F 心的能态可以粗略地采用类氢原子模型来处理。F 带的吸收是由于电子从基态到第一激发态的跃迁形成的。两个相邻的 F 心构成一个 M 心，三个相邻的 F 心构成一个 R 心。

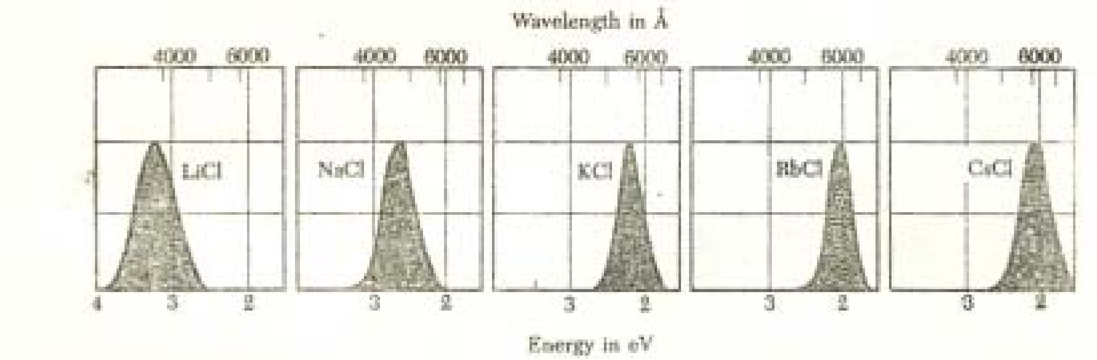


Figure 7 The *F* bands for several alkali halides: optical absorption versus wavelength for crystals that contain *F* centers.

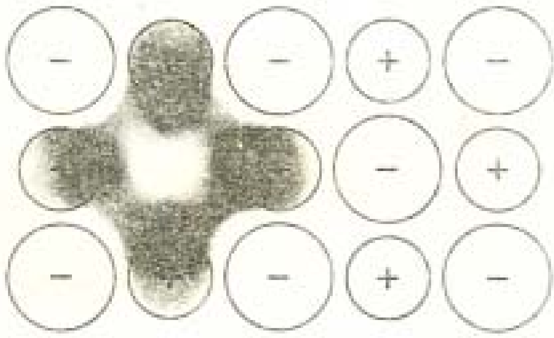
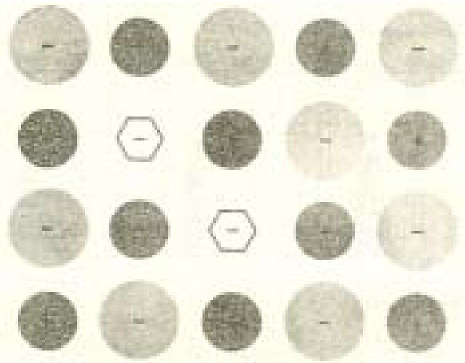
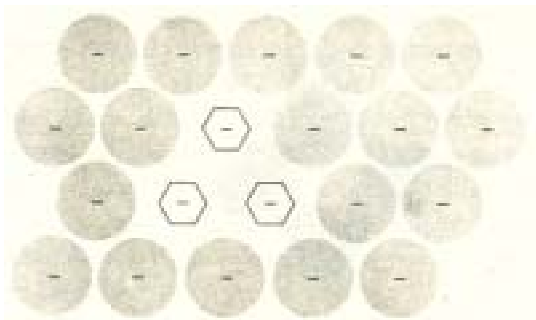


Figure 8 An *F* center is a negative ion vacancy with one excess electron bound at the vacancy. The distribution of the excess electron is largely on the positive metal ions adjacent to the vacant lattice site.



两个 *F* 心组成一个 *M* 心



NaCl 晶体[111]晶面上三个 *F* 心组成一个 *R* 心

极化子

处于理想晶体中的电子会吸引邻近的正离子，排斥邻近的负离子，从而产生极化，晶格也发生局部的畸变，离子的位移极化所产生的库仑引力阻止电子从这个区域逃逸出去，这种束缚称为“ 自陷作用 ”，在自陷作用下，电子的束缚态称为自陷态。它没有固定的中心，自陷态随着电子从晶格的一处移到另一处。这样一个携带周围晶格畸变而运动的电子，称为极化子。

扩散和原子的布朗运动

扩散方程

当晶体中出现杂质原子或空位的浓度梯度时，杂质原子或空位会从浓度高的区域向浓度低的区域扩散，在平衡状态下，杂质原子或空位的分布是均匀的。扩散的机制主要有三种：

换位、通过间隙位置迁徙和原子与点阵空位交换位置。
在扩散物质浓度 $C(\boldsymbol{r}, t)$不大的情况下，单位时间内、通过单位面积的扩散物的量，即扩散流密度 $\boldsymbol{j}$ 决定于浓度的梯度：

$$\boldsymbol{j} = -D\nabla C(\boldsymbol{r}, t) \qquad (12\text{-}10)$$

其中 D 为扩散系数。单位为 cm^2/s。负号表示扩散原子从浓度高的区域向浓度低的区域扩散，即逆浓度梯度的方向扩散。这个方程称为斐克第一定律 (Fick’s law)。

一般情况下，D 是一个二阶张量，但对于立方晶体，D 是一个标量。对于立方晶体中的扩散过程，D 一般是浓度 $C(\boldsymbol{r})$ 的函数，因此扩散的连续性方程为：

$$\frac{\partial C(\boldsymbol{r}, t)}{\partial t} = -\nabla \cdot \boldsymbol{j} = \nabla \cdot \left(D\nabla C(\boldsymbol{r}, t)\right)$$

当 D 与浓度无关时，扩散的连续性方程为：

$$\frac{\partial C(\boldsymbol{r}, t)}{\partial t} = D\nabla^2 C(\boldsymbol{r}, t) \qquad (12\text{-}11)$$

此方程称为斐克第二定律。对于一维样品的扩散，斐克第二定律为：

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C(x, t)}{\partial x^2}$$

实验中为了满足一维扩散的条件，常常制备细长的晶体。

常常利用放射性元素的扩散测量晶体不同时间各个区域的扩散原子的浓度 $C(\boldsymbol{r}, t)$，确定扩散系数 D。对于半导体，由于杂质原子对其电导率影响很大，常常通过测定各个区域的电导率来决定 $C(\boldsymbol{r}, t)$。扩散系数显然与扩散原子、晶体的性质有关。扩散现象密切依赖于温度，一般只有在摄氏几百度高温下才有显著的扩散。温度越高，扩散越强。大量的实验结果表明，扩散系数和温度的关系，在一定的温度范围内，可以唯象地表示为：

$$D(T) = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \qquad (12\text{-}14)$$

式中 R 为气体常数（量纲为[能量]/[度][摩尔]），常数 Q 具有 [能量]/ [摩尔]的量纲，称为有关的扩散过程中的激活能。如果作 $\ln D$—$1/T$ 的关系应得到一直线。从它的斜率可以得到激活能 Q。但是当测量温度范围较宽，包括了较低的温度时，有时发现具有图 12-19 所示的折线形式。折线表明，在高温和较低温度时的扩散有性质上的差别。在较低温度时的扩散，图线斜率的绝对值较小，表示扩散激活能 Q 较低。在较低温度范围内，扩散主要沿着晶粒间界进行。

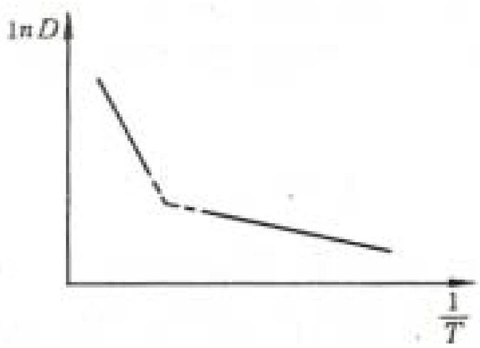


图 12－19 扩散系数随温度的变化

实验结果表明 D_0 和晶体的熔点 T_m 存在如下的关系：

$$D_0 \propto \exp\left(-\frac{Q}{k_B T_m}\right)$$

下面我们分两种情况分析斐克第二定律扩散方程的解：
(1) 定量扩散：一定量 C 的杂质原子由晶体表面向晶体内部扩散，开始时 $t = 0$， $C_0 = C$；当 $t > 0$ 时有：

$$\int_0^{\infty} C(x)dx = C \tag{12-13}$$

在这种情况下，斐克第二定律扩散方程的解为：

$$C(x,t) = \frac{C}{2\sqrt{\pi Dt}}\exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \tag{12-12}$$

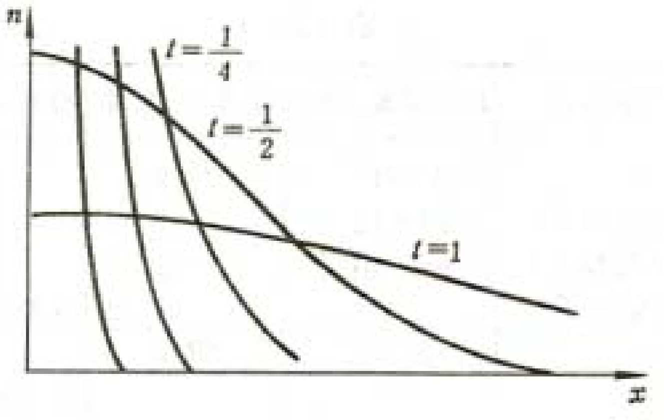


图 12－18　扩散分布

图 12-18 表示先后几个不同时间扩散分布的情况。

(2) 定浓度扩散：扩散原子在晶体表面的浓度 C_0 保持不变，例如在气相扩散的情况下，晶体处于扩散物质的恒定的蒸气压下。在 $x = 0$ 处，在任何时刻都有 $C(0, t) = C_0$；在 $x > 0$ 处，当 $t = 0$ 时，$C(x, 0) = 0$。这种情况下，扩散方程的解为：

$$C(x,t) = \frac{C_0}{\sqrt{\pi Dt}}\int_0^{\infty}\exp\left[-\frac{(x-x')^2}{4Dt}\right]dx' = C_0\left[1-\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}}\exp(-\beta^2)d\beta\right]$$

例题 1.4.2 渗碳钢是将铁放在富碳气氛中，在足够的时间内使碳原子扩散到铁中形成的。在 1200° C，10 小时渗碳使铁中 3 毫米处的碳浓度达到 1%。计算在铁表面必须保持的碳的浓度。设 $D_0 = 0.21 \times \mathrm{cm^2/s}$，扩散激活能 $Q = 3.38 \times 10^4$ cal/mol。 $erf(0.5521) = 0.56499$ 。

$$D = D_0 \cdot \exp(-Q/RT) = 2.05\times10^{-5}\ cm^2 s^{-1}$$

代入 $t = 3600\mathrm{s}$　　和　$x = 0.3$ cm

$$\frac{x}{2\sqrt{Dt}} = 0.5521$$

因为　$C(x,t) = C_0[1-erf(\frac{x}{2\sqrt{Dt}})]$

且 $C(x,t)$=1%　　$C_0 = 2.30\%$

扩散的微观机制

扩散现象从微观来看，实际上是原子的布朗运动。(12-12)式的扩散分布 $C(\mathbf{r}, t)$描述从 $x = 0$ 平面出发的原子作布朗运动，经过 t 时间以后，沿 x 方向的统计分布情况。由 $C(\mathbf{r}, t)$可以直接求出布朗运动的平均平方位移

$$\overline{x^2} = \frac{1}{C_0}\int_{-\infty}^{\infty} x^2 C(x,t)dx = 2Dt \tag{12-15}$$

这个结果表明，扩散系数 D 直接反映了原子布朗运动的强弱。

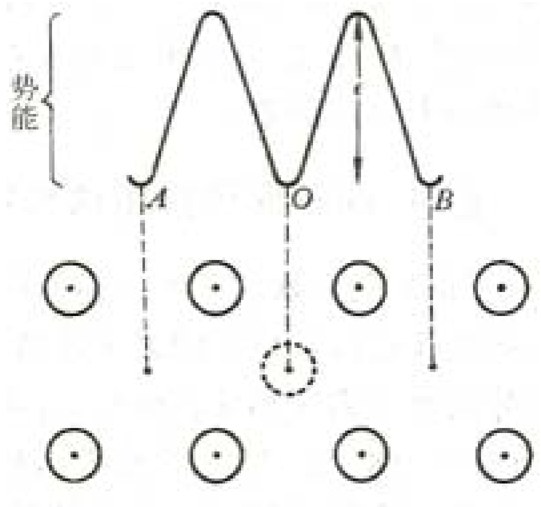


图 12－16　间隙原子的势垒

以杂质原子是间隙原子为例说明扩散的微观图像。如图 12-16 所示，其中 O 表示间隙原子所处的相对势能取极小值的位置，A、B 是两个与 O 相邻的间隙。两个间隙之间存在势能的极大，常称为势垒，高度为ε，间隙原子在势能极小值附近作热振动，振动频率 $v_0 \approx 10^{12}$-10^{13}Hz。间隙原子要跳到邻近的间隙，必须要能越过势垒ε。原子获得大于的能量的涨落几率可以写成

$$e^{-\varepsilon/k_BT} \tag{12-1}$$

间隙原子每来往振动一次，都可以看作是越过势垒的一次尝试，但是，只有当它恰好由于涨落具有大于ε的能量时，才能成功地跳进邻近间隙。由于振动频率为 v_0，得到单位时间跳跃次数

$$v = v_0 e^{-\varepsilon/k_BT} \tag{12-2}$$

显然，这种跳跃是完全无规的。以这种跳跃为基础的布朗运动就构成了扩散现象。由于一个原子可以向左边或右边的间隙跳跃，所以在 t 时间中总的跳跃次数为

$$N = 2vt \tag{12-17}$$

由于每一次跳跃都可以有向左或向右的两种可能，N 次连续跳跃共有 2^N 种不同的进行方式。在这中间，m 次向右、N–m 次向左的情况共为（即从 N 次中选择 m 次为向右的各种不同选法）

$$C_m^N = \frac{N!}{m!(N-m)!} \tag{12-18}$$

凡属于这种情况，沿 x 方向移动的距离都是

$$x = md - (N-m)d = (2m-N)d \tag{12-19}$$

d 表示相邻间隔的距离。根据(12-19)和(12-18)计算平均平方距离

$$\overline{x^2} = \frac{1}{2^N}\sum_m C_m^N (2m-N)d = Nd^2 \tag{12-20}$$

根据(12-17)和(12-16)把 N 具体写出来就得到

$$\overline{x^2} = \left(2v_0 d^2 e^{-\frac{\varepsilon}{k_BT}}\right)t \tag{12-25}$$

这个结果和(12-15)比较得到

$$D = v_0 d^2 e^{-\frac{\varepsilon}{k_BT}} \tag{12-26}$$

比较(12-26)和(12-14)就看到 $Q = N_0 \times \varepsilon$，$N_0$ 为阿伏伽德罗常数。这表明扩散激活能直接表示了原子跳跃的势垒高度。如果 Q＝23 千卡/摩尔，则相当于ε＝1eV。代位式原子扩散是一个更复杂的问题，一般认为，最常见的是空位式扩散。按照这种形式运动，在格点上的扩散原子虽然不断向四邻冲击，但只有当一个空位出现在它四周的时候，它才实际有可能跳跃进这

个空位从而移动一步，这种情况下的跳跃率可以写成

$$\nu = P\nu_0 e^{-\varepsilon/k_BT} \tag{12-27}$$

这个公式的形式和前面间隙原子跳跃相似，这是增加了一个因子 P，表示邻近为格点的几率。在一定温度下，平衡空位的数目为

$$n_1 \cong Ne^{-u_1/k_BT}$$

对于晶格中一般格点来讲，被空位平均占据的几率就等于

$$\frac{n_1}{N} \cong e^{-u_1/k_BT}$$

在自扩散中，扩散的原子和晶格中一般原子并无区别，因此它的邻近格点为空位的几率可以直接引用上式，这样跳跃率可以写成

$$\nu = \nu_0 e^{-(\varepsilon+u_1)/k_BT} \tag{12-28}$$

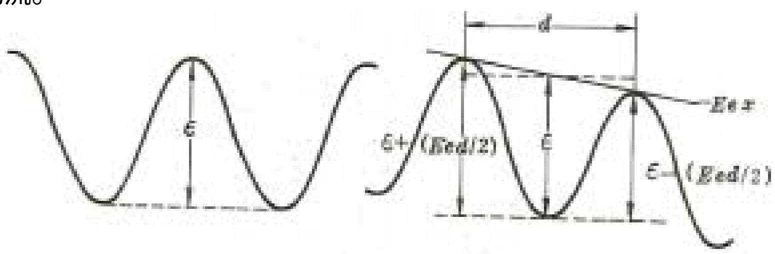
根据这个跳跃率导出的扩散系数 $D(T) = D_0 \exp(-Q/RT)$ 中

$$D_0 = \nu_0 d^2,\ \ Q = N_0(\varepsilon + u_1) \tag{12-29}$$

和间隙原子扩散系数的主要差别在于，激活能除去原子跳跃势垒外，还包括了形成空位的能量 u_1，因此 Q 应当具有更高的数值。

离子晶体的电导率

离子晶体中点缺陷的特点是带有一定的电荷。在没有外电场时，这些作无规布朗运动的缺陷不产生宏观电流。



(a)无外场　　　　(b)有外场 E 时

图 12－22　离子势能

但是当外电场存在时，由于库仑力的影响，带电缺陷产生一定的沿外电场方向的定向运动，从而引起宏观电流。具体研究一个带正电荷的间隙离子在外电场作用下的运动。沿 x 方向的外电场 E 的作用可以用势能$-Eqx$ 描述，使原来离子势能曲线沿电场方向倾斜。造成填隙原子向左右两边跳跃的势垒不同，左右两边势垒高度分别变为 $\varepsilon+(Eqd/2)$ 和 $\varepsilon-(Eqd/2)$，使向右和向左的跳跃率有不同的值。

$$\begin{aligned}
&\text{向右：}\quad \nu_0 \exp\left[-\frac{\varepsilon-(Eqd/2)}{k_BT}\right] \\
&\text{向左：}\quad \nu_0 \exp\left[-\frac{\varepsilon+(Eqd/2)}{k_BT}\right]
\end{aligned} \tag{12-30}$$

这样就使原来无规的跳跃发生了沿电场方向的偏向。将上两式相减后乘以每步跳跃的距离 d，就得到单位时间内沿外电场方向运动的距离为：

$$\upsilon_d = 2\nu_0 d \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_BT}\right)\sinh\left(\frac{Eqd}{2k_BT}\right) \tag{12-31}$$

这种在外场的影响下，在原来无规运动基础上引起的定向的平均运动通常称为“漂移”。υ_d 就是漂移速度。对于一般的电场强度，$Eqd << k_BT$，因此上式简化为：

$$\upsilon_d = \frac{q}{k_BT}\left[\nu_0 d^2 \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_BT}\right)\right]E \tag{12-32}$$

其中定义常数系数：

$$\mu = \frac{q}{k_B T}\left[v_0 d^2 \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T} \right) \right] \tag{12-33}$$

为离子的迁移率。显然迁移率和扩散系数之间存在简单的关系：

$$\mu = \frac{q}{k_B T} D \tag{12-34}$$

这个关系称为爱因斯坦关系。它实际上是一个普遍的关系式，不仅适用于离子晶体的导电性。如果令 n_0 为单位体积中填隙原子的数目，由漂移速度可以直接得到电流密度：

$$j = n_0 q \upsilon_d = \sigma E \tag{12-35}$$

电导率为：

$$\sigma = \frac{n_0 q^2}{k_B T} v_0 d^2 \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T} \right) \tag{12-36}$$

(12-35)式表示离子导电的欧姆定律。电导率σ密切依赖于温度，除去(12-35)式中明显表示的指数因子外，还应当注意间隙离子数 n_0 也随温度有类似的指数变化关系。

习题

16.1 对于铜形成一个肖脱基空位的能量为 1.2 eV，形成一个填隙原子所需的能量为 4 eV，在温度为 300 K 和 1300 K 时，估算肖脱基空位的浓度和填隙原子的浓度。

16.2 (1) 某种简单立方晶体的熔点为 800° C，由熔点结晶后晶粒大小为边长 1 微米的立方体，晶格常数为 4 Å，如果空位的形成能为 1 eV，求结晶后每个晶粒中的空位数。(2) 如果在高温形成的空位，温度迅速降低到室温时聚集到同一个晶面上，形成一个空位圆片，以致引起晶体内部的崩塌，结果将转变为何种形式的晶格缺陷？(3) 估算此时每个晶粒中的位错密度。

第十七讲：金属自由电子论

金属经典自由电子论

1900 年特鲁德 (P. Drude) 首先提出金属中的价电子好比气体分子，组成电子气体，它们可以同离子碰撞，在一定的温度下达到热平衡。因此电子气体可以用具有确定的平均速度和平均自由时间的电子来描述。在外电场作用下，电子产生定向漂移运动引起了电流。在温度场中电子气体的定向流动伴随着能量传送，使金属具有良好的热导。金属的电导和热导之间的维德曼－夫兰兹(Wiedemann–Franz) 定律反映了它们都起因于电子气体的定向流动，支持了电子气体模型。特鲁德金属电子气体模型的基本假设为：

(1) 在两次碰撞间隙，忽略给定电子和其它电子及离子的相互作用。没有外加电磁场时，电子作匀速直线运动，在有外加电磁场时，电子受电磁力，运动遵从牛顿运动定律。忽略其它电子和离子产生的复杂的附加场。在两次碰撞间隙，忽略电子－电子之间的相互作用称为独立电子近似；忽略电子－离子之间的相互作用称为自由电子近似。

(2) 一个电子在有限的时间间隔 dt 内经历的碰撞次数为 dt/τ ，τ 称为平均自由时间，或弛豫时间。特鲁德假定弛豫时间与电子的位置和速度无关。这称为弛豫时间近似。

(3) 电子通过碰撞和它们的环境达到热平衡。遵从玻尔兹曼统计。电子每一次碰撞后，完全丢失原来的速度和运动方向，随机地改变运动方向，获得新的速率近似地由发生碰撞处的温度决定。这样发生碰撞的区域越热，碰撞后电子的速率越大。

应用特鲁德理论可以成功地解释金属的一些输运性质：

电子的运动方程

在任意时间 t 电子的平均速度为 $\mathbf{p}(t)/m$，$\mathbf{p}$ 是每个电子的总动量。我们来计算经过无穷小的时间间隔 dt 后每个电子的总动量 $\mathbf{p}(t+dt)$。电子在这段时间间隔内的碰撞几率为 dt/τ ，不遭受碰撞的几率为 $1-dt/\tau$ 。假设电子不遭受碰撞，但是受到越过空间均匀的电场或/和磁场力 $\mathbf{f}(t)$ 的作用，因此电子总动量的增量为 $\mathbf{f}(t)dt+o(dt)^2$ 。忽略碰撞对电子总动量的影响有：

$$\mathbf{p}(t+dt)=(1-dt/\tau)\left[\mathbf{p}(t)+\mathbf{f}(t)dt+o(dt)^2\right]=\mathbf{p}(t)-(dt/\tau)\mathbf{p}(t)+\mathbf{f}(t)dt+o(dt)^2 \tag{17.1}$$

因此得到：

$$\mathbf{p}(t+dt)-\mathbf{p}(t)=-(dt/\tau)\mathbf{p}(t)+\mathbf{f}(t)dt+o(dt)^2 \tag{17.2}$$

方程两边同除以 dt，并取 $dt\to 0$ 时的极限：

$$\frac{d\,\mathbf{p}(t)}{dt}=-\frac{\mathbf{p}(t)}{\tau}+\mathbf{f}(t) \tag{17.3}$$

这就是电子的运动方程。

金属的直流电导

欧姆定律的微分形式为：

$$\boldsymbol{j}=\sigma\boldsymbol{E} \tag{17.4}$$

其中 σ 称为电导率。设单位体积中 n 个电子以相同的平均速度 υ 运动，由此产生的电流密度 $\boldsymbol{j}$ 将平行于 υ。在时间间隔 dt 内电子在速度方向运动的距离为 υdt，这样将有 $n\upsilon dtA$ 的电子越过垂直于速度方向的面积 A，每一个电子携带电荷 $-e$，在时间间隔 dt 内越过面积 A 的电荷为 $-ne\upsilon dtA$，因此电流密度为：

$$\boldsymbol{j}=-ne\boldsymbol{\upsilon} \tag{17.5}$$

在没有外加电场时，电子的平均速度为零，电流密度也为零。在有外加电场 $\boldsymbol{E}$ 时，稳态时，按照电子运动方程，$\frac{d\,\mathbf{p}(t)}{dt}=0$ ，$\frac{\mathbf{p}(t)}{\tau}=\mathbf{f}(t)$，因此附加定向速度的平均值为 $\upsilon=-e\boldsymbol{E}\tau/m$，$\tau$ 为弛豫时间。因此：

$$\boldsymbol{j}=\frac{ne^2\tau}{m}\mathbf{E} \tag{17.6}$$

因此金属的电导率为：

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m} \tag{17.7}$$

霍尔效应

1879 年霍尔 (E. H. Hall) 研究了在磁场中的载流导体，发现当磁场 B (设沿 z 方向) 垂直于电流 j_x 时，在垂直于电流和磁场方向导体两边 (沿 y 方向) 有电压降。首先定义两个重要的物理量：

$$\rho(H) = \frac{E_x}{j_x} \tag{17.8}$$

称为横向磁阻。其中 E_x 为沿电流 j_x 方向的电场。

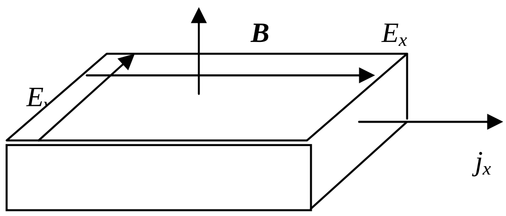


图 14.1 Hall 效应

霍尔系数定义为：

$$R_H = \frac{E_y}{j_x B} \tag{17.9}$$

为了计算霍尔系数，由电子运动方程可得：

$$\frac{d\,\mathbf{p}(t)}{dt} = -\frac{\mathbf{p}(t)}{\tau} - e\left(\boldsymbol{E} + \frac{\mathbf{p}}{m} \times \boldsymbol{B}\right) \tag{17.10}$$

在稳恒状态，时间导数为零，因此：

$$\begin{cases} 0 = -eE_x - \omega_c p_y - \dfrac{p_x}{\tau} \\ 0 = -eE_y + \omega_c p_x - \dfrac{p_y}{\tau} \end{cases} \tag{17.11}$$

其中

$$\omega_c = \frac{eB}{m} \tag{17.12}$$

称为回旋频率。用$-ne\tau/m$ 乘以方程两边可得：

$$\begin{cases} \sigma_0 E_x = \omega_c \tau\, j_y + j_x \\ \sigma_0 E_y = -\omega_c \tau\, j_x + j_y \end{cases} \tag{17.13}$$

这里σ_0就是没有磁场时特鲁德模型中的直流电导率。因为没有横向电流 即 $j_y = 0$。因此霍尔场 E_y 为：

$$E_y = -\left(\frac{\omega_c \tau}{\sigma_0}\right) j_x = -\left(\frac{1}{ne}\right) B j_x \tag{17.14}$$

由此可得霍尔系数为：

$$R_H = -\frac{1}{ne} \tag{17.15}$$

交流电导率

考虑沿 x 方向传播、电场在 y 方向的横向电磁波，其电场强度可以表示为：

$$E_y(\omega) = E_0 e^{i(kx-\omega t)} \tag{17.16}$$

电子的运动方程为：

$$\frac{dp_y(\omega)}{dt} = -\frac{p_y(\omega)}{\tau} - eE_y(\omega) \tag{17.17}$$

我们寻找下列形式的稳态解：

$$p_y(\omega) = p_0 e^{i(kx-\omega t)} \tag{17.18}$$

代入电子运动方程得：

$$-i\omega\, p_y(\omega) = -\frac{p_y(\omega)}{\tau} - eE_y(\omega) \tag{17.19}$$

因此：

$$j_y(\omega) = -\frac{ne\, p_y(\omega)}{m} = \frac{(ne^2\tau/m)E_y(\omega)}{1-i\omega\tau} = \sigma(\omega)E_y(\omega) \tag{17.20}$$

其中依赖频率的交流电导率为：

$$\sigma(\omega) = \frac{(ne^2\tau/m)}{1-i\omega\tau} = \frac{\sigma_0}{1-i\omega\tau} = \sigma' + i\sigma'' \tag{17.21}$$

$$\sigma' = \frac{\sigma_0}{1+\omega^2\tau^2}, \qquad \sigma'' = \frac{\sigma_0\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2} \tag{17.22}$$

其中实部σ'表示同相（in-phase）电流，产生电阻焦耳热，虚部σ''表示$\pi/2$异相（out-of-phase）感应电流。

金属热导率

在金属中离子的热导率远小于电子的热导率。按照热导的傅里叶定律：

$$\boldsymbol{j}^q = -\kappa\nabla T \tag{17.23}$$

根据分子运动论，金属中自由电子的热导率为

$$\kappa = \frac{1}{3}C\upsilon l \tag{17.24}$$

交维德曼—夫兰兹定律

由电导率和热导率表达式可得：

$$\frac{\kappa}{\sigma} = \frac{\frac{1}{3}c_V v^2 m}{ne^2} = \frac{\frac{1}{3}\frac{3}{2}nk_B\frac{3}{2}k_B T\times 2}{ne^2} = \frac{3}{2}\left(\frac{k_B}{e}\right)^2 T \tag{17.25}$$

洛伦兹数为：

$$\frac{\kappa}{\sigma T} = \frac{3}{2}\left(\frac{k_B}{e}\right)^2 = 1.11\times10^{-8}\ \text{watt–ohm / K}^2 \tag{17.26}$$

特鲁德曾错误地将自由电子的漂移速度推导为$\upsilon = -e\boldsymbol{E}\tau/2m$，得到金属电导率为上述推导值的一半，因此他得到洛伦兹数为 2.22×10^{-8} watt-ohm / K^2。很多金属的洛伦兹数在 273－373 K 之间约为 2.22×10^{-8} watt-ohm / K^2。因此特鲁德模型被认为获得了很大的成功。

量子自由电子论

特鲁德和洛伦兹完全从经典的模型出发，从微观上研究了金属中传导电子的性质，获得了不少成功的结果。当然也遇到了困难。其中最重要的一点就是根据经典的麦克斯韦－玻耳兹曼分布必然导致平均每个电子对金属比热的贡献为 $3/2k_B$，室温时电子对金属比热贡献的实验值只有理论值的 1%。这个巨大的差异促使人们考虑电子的量子特性，随着量子力学的发展，费米和狄拉克提出了金属中的电子满足新的统计规律：费米－狄拉克统计。在泡利提出不相容原理后不久索末菲（A. Sommerfeld）提出了金属中传导电子性质的量子理论，索末菲几乎完全保留了特鲁德模型中的所有假设，只作了两点修正，一是电子在每个能态上的分布由费米－狄拉克统计决定，二是金属中传导电子的能态由薛定谔方程决定。这样索末菲解决了特鲁德模型中电子比热等困难。

金属中自由电子的量子态

金属中的传导电子好比理想气体，相互之间没有相互作用，各自独立地在平均势场中运动，通常取平均势场为能量零点。要使自由电子逸出体外，必须克服电子的脱出功，因此金属中自由电子的能态，可以从在一定深度的势阱中运动的粒子能态估算，通常设势阱深度是无限的，设金属中自由电子的平均势能为零，金属外电子的平均势能为无穷大，则金属中自由电子的薛定谔方程为：

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(x,y,z)=E\psi(x,y,z) \tag{17.27}$$

用分离变量方法解此薛定谔方程，设

$$\psi(x,y,z)=\varphi_1(x)\varphi_2(y)\varphi_3(z) \tag{17.28}$$

$$E=\frac{\hbar^2k^2}{2m}=\frac{\hbar^2}{2m}\left(k_x^2+k_y^2+k_z^2\right) \tag{17.29}$$

代入薛定谔方程可得三个方程：

$$\begin{cases}\dfrac{d^2\varphi_1(x)}{dx^2}+k_x^2\varphi_1(x)=0\\ \dfrac{d^2\varphi_2(y)}{dy^2}+k_y^2\varphi_2(y)=0\\ \dfrac{d^2\varphi_3(z)}{dz^2}+k_z^2\varphi_3(z)=0\end{cases} \tag{17.30}$$

这样问题简化为三个一维无限深势阱中粒子的量子态。设金属体是边长为 L 的立方体，周期性边界条件为：

$$\begin{cases}\psi(x+L,y,z)=\psi(x,y,z)\\ \psi(x,y+L,z)=\psi(x,y,z)\\ \psi(x,y,z+L)=\psi(x,y,z)\end{cases} \tag{17.31}$$

满足自由粒子薛定谔方程和周期性边界条件的波函数是平面行波形式的波函数：

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})=Ae^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \tag{17.32}$$

而波矢 $\mathbf{k}$ 的分量必须满足：

$$k_x=\frac{2\pi n_x}{L},\quad k_y=\frac{2\pi n_y}{L},\quad k_z=\frac{2\pi n_z}{L} \tag{17.33}$$

其中 n_x,n_y,n_z 为整数，包括零。将波函数代入薛定谔方程可得波矢为 $\mathbf{k}$ 的量子态的能量：

$$E_k=\frac{\hbar^2k^2}{2m}=\frac{\hbar^2}{2m}\left(k_x^2+k_y^2+k_z^2\right) \tag{17.34}$$

对于波矢为 $\mathbf{k}$ 的行进波状态，电子有确定的动量：

$$\mathbf{p}\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})=-i\hbar\nabla\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})=\hbar\mathbf{k}\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \tag{17.35}$$

能态密度：在以 k_x, k_y, k_z 为坐标轴的空间，即波矢空间，每个量子态 $\mathbf{k}$ 在波矢空间占据的体积为：

$$\frac{2\pi}{L}\times\frac{2\pi}{L}\times\frac{2\pi}{L}=\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3 \tag{17.36}$$

在 k 空间中量子态对应的点是均匀分布的，因此单位体积中的量子态数为：

$$\left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \tag{17.37}$$

由于自由电子的能量和波矢的平方成正比，因此，在波矢空间自由电子的能量等于某个定值的曲面是一个球面。在能量 E 到 $E+dE$ 之间的区域，是半径为 k 到 $k+dk$ 两个球面之间的球壳层，它的体积为：

$$4\pi k^2dk \tag{17.38}$$

考虑对应于一个确定的 $\mathbf{k}$，可以容纳自旋相反的两个电子，其中量子态的数目为：

$$dZ=2\times\frac{V_c}{8\pi^3}\times4\pi k^2dk \tag{17.39}$$

利用能量 E 和波矢 k 之间的色散关系可得

$$dZ = 4\pi V_c \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} E^{1/2} dE \tag{17.40}$$

因此能态密度为：

$$N(E) = \frac{dZ}{dE} = 4\pi V_c \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} E^{1/2} = CE^{1/2} \tag{17.41}$$

其中常数：

$$C = 4\pi V_c \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} \tag{17.42}$$

例题 17.1 试用驻波边界条件计算金属中自由电子波矢的取值和能态密度 $N(E)$。

解：先考虑一维无限深势阱

$$V(x) = \begin{cases} 0 & 0 < x < L \\ \infty & x < 0,\ \ x > L \end{cases}$$

在阱内($0 < x < L$)定态波动方程为

$$\frac{d^2}{dx^2}\psi + \frac{2mE}{\hbar^2}\psi = 0\text{，令 } k = \sqrt{2mE}/\hbar,\ \psi(x) = A\sin(kx+\delta)$$

按照驻波边界条件: $\psi(0) = \psi(L) = 0$

$$\delta = 0, \qquad \sin kL = 0$$

$$k = \frac{n\pi}{L},\ n = 1,2,3,......$$

$n \neq 0$，n 取负值给不出新的波函数。$E = E_n = \dfrac{\hbar^2\pi^2 n^2}{2mL}$, $k = \dfrac{n\pi}{L}$

对三维金属，每个量子态占据的体积为$\left(\dfrac{\pi}{L}\right)^3 \quad (k = \sqrt{\dfrac{2mE}{\hbar^2}})$

考虑 k 的取值只在第一象限，由于在空间等能面是球面，在 k 到 $k+dk$ 的量子态总数为

$$\frac{1}{8}\frac{L^3}{\pi^3} \times 2 \times 4\pi k^2 dk = \frac{2V}{8\pi^3} \cdot 4\pi \cdot \frac{2mE}{\hbar^2}\sqrt{2m/\hbar^2} \cdot \frac{1}{2} E^{-1/2} dE = \frac{V}{2\pi^2} \cdot 8\pi^3 \left(2m/h^2\right) \cdot E^{1/2} dE$$

$$N(E) = 4\pi V \left(\frac{2m}{h}\right)^{3/2} E^{1/2}$$

应用驻波边界条件所得的能态密度和应用周期性边界条件所得的能态密度相同,因此不影响自由电子的热力学统计规律。

费米分布：自旋为 1/2 的电子是费米子，自由电子气体中的电子遵从泡利不相容原理，服从费米－狄拉克统计，在热平衡时，电子处于能量为 E 的状态的几率为：

$$f(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{k_B T}} + 1} \tag{17.43}$$

其中 E_F 具有能量的量纲，称为费米能，实际上等于这个系统中电子的化学势。由系统中电子总数 N 决定：

$$\sum_i f(E_i) = N \tag{17.44}$$

费米能级：系统中能量在 E 和 $E + dE$ 之间的电子数为；

$$dN = f(E)N(E)dE \tag{17.45}$$

在绝对零度，当 $E < E_F$ 时，$f(E) = 1$；当 $E > E_F$ 时，$f(E) = 0$。因此：

$$N = \int_0^{E_F^0} f(E)N(E)dE = \frac{8}{3}\pi V_c \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} \left(E_F^0\right)^{3/2} \tag{17.46}$$

其中积分上限 E_F^0 表示绝对零度时系统的费米能。令 $n = N/V_c$，表示系统的电子浓度，则：

$$E_F^0 = \frac{\hbar^2}{2m}\left(3n\pi^2\right)^{2/3} \tag{17.47}$$

表 1.2.1 金属室温下自由电子费米面参数的计算值

价	金属	电子浓度 (cm^{-3})	半径参数 $(r_s = r_0/a_H)^{(1)}$	费米波矢 (cm^{-1})	费米速度 $(cm \cdot s^{-1})$	费米能 (eV)	费米温度 (K)
1	Li	4.70×10^{22}	3.25	1.11×10^{8}	1.29×10^{8}	4.72	5.48×10^{4}
	Na	2.65	3.93	0.92	1.07	3.23	3.75
	K	1.40	4.86	0.75	0.86	2.12	2.46
	Rb	1.15	5.20	0.70	0.81	1.85	2.15
	Cs	0.91	5.63	0.64	0.75	1.58	1.83
	Cu	8.45	2.67	1.36	1.57	7.00	8.12
	Ag	5.85	3.02	1.20	1.39	5.48	6.36
	Au	5.90	3.01	1.20	1.39	5.51	6.39
2	Be	24.2	1.88	1.93	2.23	14.14	16.41
	Mg	8.60	2.65	1.37	1.58	7.13	8.27
	Ca	4.60	3.27	1.11	1.28	4.68	5.43
	Sr	3.56	3.56	1.02	1.18	3.95	4.58
	Ba	3.20	3.69	0.98	1.13	3.65	4.24
	Zn	13.10	2.31	1.57	1.82	9.39	10.90
	Cd	9.28	2.59	1.40	1.62	7.46	8.66
3	Al	18.06	2.07	1.75	2.02	11.63	13.49
	Ga	15.30	2.19	1.65	1.91	10.35	12.01
	In	11.49	2.41	1.50	1.74	8.60	9.98
4	Pb	13.20	2.30	1.57	1.82	9.37	10.87
	Sn (白)	14.48	2.23	1.62	1.88	10.03	11.64

注：此表取自“固体物理导论”科学出版社 1979。C. Kittel 原著，杨顺华等译。

(1) r_0 是包含一个电子的球的半径，a_H 是第一玻尔半径。

相应于费米能 E_F 的波矢称为费米波矢 $k_F = \left(3n\pi^2\right)^{1/3}$，在波矢空间半径为 k_F 的球面称为费米面，相应的动量称为费米动量 $p_F = \hbar\left(3n\pi^2\right)^{1/3}$，相应的速度称为费米速度 $\upsilon_F = \frac{\hbar}{m}\left(3n\pi^2\right)^{1/3}$，相应于费米能的温度称为费米温度 $T_F = \frac{E_F^0}{k_B}$。绝对零度时电子气系统每个电子的平均能量，即平均动能为：

$$E_K = \overline{E} = \frac{1}{N}\int_0^{E_F^0} E dN = \frac{3}{5}E_F^0 \tag{17.48}$$

费米面上的能态密度为：

$$N\left(E_F\right) = CE_F^{1/2} = \frac{3}{2}\frac{N}{E_F^0} \tag{17.49}$$

电子热容量：当系统处于有限温度时，由

$$N = \int_0^\infty f\left(E\right)N\left(E\right)dE = C\int_0^\infty \frac{E^{1/2}}{e^{\frac{E-E_F}{k_B T}}+1}dE \tag{17.50}$$

可以确定系统的费米能，自由电子气的内能为：

$$U=\int_0^\infty Ef(E)N(E)dE=C\int_0^\infty \frac{E^{3/2}}{e^{\frac{E-E_F}{k_BT}}+1}dE \tag{17.51}$$

上述两个积分都可以写成下列形式：

$$I=\int_0^\infty \frac{\eta(E)}{e^{\frac{E-E_F}{k_BT}}+1}dE \tag{17.52}$$

其中 $\eta(E)$ 分别为 $CE^{1/2}$ 和 $CE^{3/2}$，作变量变换 $z=\frac{E-E_F}{k_BT}$，则

$$\begin{aligned} I&=\int_{-\frac{E_F}{k_BT}}^\infty \frac{\eta(k_BTz+E_F)}{e^z+1}k_BTdz \\ &=\int_{-\frac{E_F}{k_BT}}^0 \frac{\eta(k_BTz+E_F)}{e^z+1}k_BTdz+\int_0^\infty \frac{\eta(k_BTz+E_F)}{e^z+1}k_BTd \\ &=\int_0^{\frac{E_F}{k_BT}} \frac{\eta(-k_BTz+E_F)}{e^{-z}+1}k_BTdz+\int_0^\infty \frac{\eta(k_BTz+E_F)}{e^z+1}k_BTdz \end{aligned} \tag{17.53}$$

右方第一项中，令

$$\frac{1}{e^{-z}+1}=1-\frac{1}{e^z+1} \tag{17.54}$$

可得

$$I=\int_0^{E_F}\eta(E)dE+k_BT\int_0^\infty \frac{\eta(E_F+k_BTz)-\eta(E_F-k_BTz)}{e^z+1}dz \tag{17.55}$$

在上式右方第二项中，考虑到 $\frac{E_F}{k_BT}>>1$，可将积分限都取作无穷大，由于被积函数的分母使对积分的贡献主要来自 z 小的范围，因此可以将被积函数的分子展开为 z 的幂级数，只取 z 的一次项得：

$$I=\int_0^{E_F}\eta(E)dE+2(k_BT)^2\eta'(E_F)\int_0^\infty \frac{z}{e^z+1}dz+\cdots \tag{17.56}$$

由定积分公式

$$\int_0^\infty \frac{z}{e^z+1}dz=\frac{\pi^2}{12} \tag{17.57}$$

可得

$$N=\frac{2}{3}CE_F^{3/2}\left[1+\frac{\pi^2}{8}\left(\frac{k_BT}{E_F}\right)^2\right] \tag{17.58}$$

$$U=\frac{2}{5}CE_F^{5/2}\left[1+\frac{5\pi^2}{8}\left(\frac{k_BT}{E_F}\right)^2\right] \tag{17.59}$$

因此

$$N=\int CE^{1/2}dE=\frac{2}{3}C\left(E_F^0\right)^{3/2} \tag{17.60}$$

$$\left(E_F^0\right)^{3/2}=E_F^{3/2}\left[1+\frac{\pi^2}{8}\left(\frac{k_BT}{E_F}\right)^2\right] \tag{17.61}$$

$$E_F\approx E_F^0\left[1-\frac{\pi^2}{12}\left(\frac{k_BT}{E_F^0}\right)^2\right] \tag{17.62}$$

$$U\approx\frac{3}{5}NE_F^0\left[1+\frac{5\pi^2}{12}\left(\frac{k_BT}{E_F^0}\right)^2\right] \tag{17.63}$$

电子的热容量为：

$$C_V=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V=Nk_B\frac{\pi^2}{2}\left(\frac{k_BT}{E_F^0}\right)=\gamma T \tag{17.64}$$

如果每个原子有 Z 个价电子，对于 1 摩尔金属，$N_0k_B=R$ 为气体常数，则

$$\gamma=\frac{Z\pi^2}{2}\frac{R}{T_F^0} \tag{17.65}$$

称为电子比热系数。

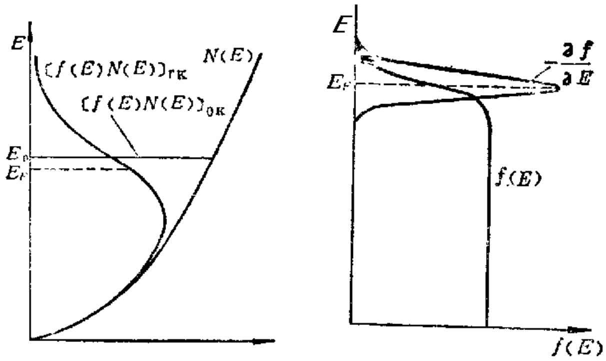


图 14.2 自由电子的能态密度和费米分布

费米冻结

泡利原理和费米冻结：在绝对零度时，波矢空间中费米面以内球体（费米球）中的量子态全部被电子占满，费米球外的量子态全部是空态。由于泡利原理和没有激发能量，所有电子都被限制在费米面以下，有时形象地描述为电子被冻结在费米海中。只有当温度大于绝对零度时，由于热激发，费米面附近的电子才可能跃迁到费米海以上的空态，但是费米海深处的电子由于泡利原理的限制，如果没有足够的能量是不可能跃迁到费米海以上的。当然费米面附近电子的激发可以是其它形式的能量。

电子比热：由于费米面上电子的能态密度为 $3N/2E_F^0$，由于泡利原理，只有费米面附近 k_BT 能量范围内的电子才能被激发，因此平均被激发的电子数为 $3NT/2T_F^0$，每个被激发电子平均吸收的能量为 $3k_BT/2$，因此 1 摩尔 Z 价金属在温度 T 吸收的热能为：$9ZRT^2/4T_F^0$，因此电子的摩尔比热为 $9ZRT/2T_F^0$，电子的摩尔比热系数为 $9ZR/2T_F^0$

电子顺磁性磁化率：没有外磁场时两种自旋的电子对称分布，总磁矩为零。存在外磁场 B 时，平行与反平行的自旋磁矩在磁场中的取向能分别为 $-\mu_BB$ 和 $+\mu_BB$，平行外磁场电子的费米能级将下降，反平行外磁场电子的费米能级将上升，相应的费米能级差为 $2\mu_BB$，反平行电子将有部分改变自旋方向，最后使两种电子的费米能级拉平。改变自旋方向的电子数为：

$$\tfrac{1}{2}(\mu_BB)N\left(E_F^0\right) \tag{17.66}$$

每个自旋改变方向电子沿外磁场方向的磁矩改变了 $2\mu_B$，产生的总磁矩为：

$$\mu_B^2N\left(E_F^0\right)B \tag{17.67}$$

磁矩的方向和外磁场一致，为顺磁性，其磁化率为：

$$\chi=\mu_0\mu_B^2N\left(E_F^0\right)=\frac{3}{2}N\mu_0\frac{\mu_B^2}{E_F^0} \tag{17.68}$$

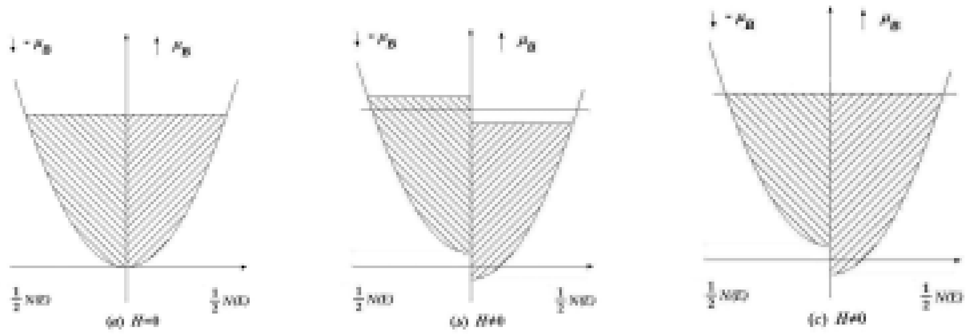


图 14.3 自由电子的顺磁性磁化率

电导率：在外电场为零时，波矢空间的费米球心位于坐标原点，不同的电子以不同的速度运动，由于费米球的对称性，对每个以速度 υ 运动的电子，都存在另一个以速度 $-\upsilon$ 运动的电子。这两个相对运动电子对电流没有贡献。因此虽然电子以
高速运动，但是金属中没有电流。

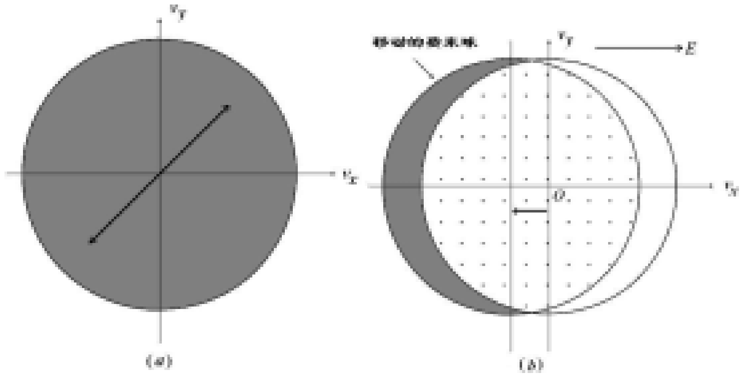


图 3.2.3 外电场中自由电子费米球在 $\boldsymbol{k}$ 空间的移动

如果沿 k_x 方向加一外电场 ε，电子除上述运动外还附加一沿外电场的漂移运动，则波矢空间的费米球向左作一移动，由于漂移速度 $\upsilon_d = -\frac{e\varepsilon\tau}{m}$ 远小于费米速度 υ_F，相应的费米球的位移就非常小，可以右半边费米面附近的电子在电场能的作用下激发到左半边费米面外，这样造成费米球对坐标原点左右不对称，绝大多数费米球内的电子没有被激发，它们对电流仍然没有贡献，左边费米面附近多余电子的运动将形成电流，这些运动不能成对抵销的电子数约占总电子数的 υ_d / υ_F，这些电子的运动速度为 $-\upsilon_F$，因此总电流密度为：

$$j \approx -n(\upsilon_\mathrm{d}/\upsilon_F)e(\upsilon_F) = -ne\upsilon_d = -\frac{ne^2\tau_F}{m}\varepsilon \qquad (17.69)$$

由此可得电导率为：

$$\sigma = \frac{ne^2\tau_F}{m} \qquad (17.70)$$

功函数和接触电势

热电子发射和功函数：金属中的传导电子由于受正离子的吸引一般不会离开金属，只有在外界给它提供足够的能量时，传导电子才有可能脱离金属。按照自由电子气模型，自由电子在深度为 E_0 的势阱中运动，费米能级为 E_F，自由电子离开金属至少需要从外界获得的能量为：

$$\phi = E_0 - E_F \qquad (17.71)$$

ϕ 称为脱出功。当金属丝被加热到很高温度时，有一部分电子获得的能量多于ϕ，它们就有可能逸出金属，产生热电子发射电流，其电流密度的实验规律为：

$$j = AT^2 e^{-\phi/k_BT} \tag{17.72}$$

上式称为里查孙－杜师曼公式。其中 A 为常数。根据自由电子的速度分布计算热发射电流。由自由电子的色散关系可得其速度为：

$$\upsilon(\boldsymbol{k}) = \frac{1}{\hbar}\nabla_k E(k) = \frac{\hbar \boldsymbol{k}}{m} \tag{17.73}$$

单位体积中，在 $d\boldsymbol{k} = dk_x dk_y dk_z$ 中的量子态数为：

$$\frac{2}{8\pi^3} d\boldsymbol{k} = 2\left(\frac{m}{h}\right)^3 d\upsilon \tag{17.74}$$

则在 $d\upsilon$ 内统计平均自由电子数为：

$$dn = 2\left(\frac{m}{h}\right)^3 \frac{1}{e^{\frac{m\upsilon^2/2 - E_F}{k_BT}} + 1} d\upsilon \tag{17.75}$$

离开金属的电子能量 $\frac{1}{2}m\upsilon^2$ 必须大于 E_0，由于 $\frac{1}{2}m\upsilon^2 - E_F > E_0 - E_F = \phi$，而 $\phi >> k_BT$，因此分布函数分母中的 1 可以忽略：

$$dn = 2\left(\frac{m}{h}\right)^3 e^{E_F/k_BT} e^{-m\upsilon^2/2k_BT} d\upsilon \tag{17.76}$$

设 $0x$ 轴垂直金属表面，自由电子沿 x 方向离开金属，这就要求沿 x 方向的动能 $\frac{1}{2}m\upsilon_x^2$ 必须大于 ϕ，而 υ_y 和 υ_z 的数值是任意的。因此沿 x 方向的热发射电流密度为：

$$\begin{aligned} j &= 2q\left(\frac{m}{h}\right)^3 e^{E_F/k_BT} \int_{-\infty}^{\infty} d\upsilon_y \int_{-\infty}^{\infty} d\upsilon_z \int_{\sqrt{2mE_0}}^{\infty} e^{-m\upsilon^2/2k_BT} \upsilon_x d\upsilon_x \\ &= 2q\left(\frac{m}{h}\right)^3 e^{E_F/k_BT} \left(\frac{2\pi k_BT}{m}\right) \int_{\sqrt{2mE_0}}^{\infty} e^{-m\upsilon_x^2/2k_BT} \upsilon_x d\upsilon_x \\ &= 2q\left(\frac{m}{h}\right)^3 e^{E_F/k_BT} \left(\frac{2\pi k_BT}{m}\right) \frac{k_BT}{m} e^{-E_0/k_BT} \\ &= 4\pi q \frac{m(k_BT)^2}{h^3} e^{(E_F - E_0)/k_BT} \\ &= AT^2 e^{-\phi/k_BT} \end{aligned} \tag{17.77}$$

这就是里查孙－杜师曼公式。其中应用了下列积分

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-m\upsilon_y^2/2k_BT} d\upsilon_y = \left(\frac{2k_BT}{m}\right)^{\frac{1}{2}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\xi^2} d\xi = \left(\frac{2\pi k_BT}{m}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{17.78}$$

接触电势：具有不同功函数 ϕ_A 和 ϕ_B 的两种块金属费米能级的高度差为 $\phi_B - \phi_A$，当它们相互接触或者用导线联结时，就会带电产生不同的电势 V_A 和 V_B，功函数的不同直接反映了它们费米能级的高低不同，当它们通过相互接触或通过导线可以交换电子时，就会发生电子从费米能级较高的 A 金属流向费米能级较低的 B 金属，使 A 表面带正电，B 表面带负电，从而使它们产生静电势 :$V_A > 0$，$V_B < 0$。这样金属 A 和 B 的电子将分别产生附加的静电势能 $-qV_A < 0$，$-qV_B > 0$，结果使两块金属的费米能级拉平，电子不再流动。

$$-qV_B - (-qV_A) = \phi_B - \phi_A \tag{17.79}$$

在这种平衡条件下，电势差 $V_A - V_B$ 就是两块金属的接触电势差：

$$V_A - V_B = \frac{1}{q}(\phi_B - \phi_A) \tag{17.80}$$

习题

14.1 试由金属中自由电子运动方程推导稳态时电子在外电场中的定向速度，并由此推导焦耳定律的表达式。

14.2 分别用经典电子论和索末菲自由电子模型证明维德曼－夫兰兹定律并求洛伦兹常数。

14.3 在低温下金属钾的摩尔热容量的实验结果为：

$$C_V = (\,2.08\,T + 2.57\,T^3\,)\ \text{mJ / mol-K}$$

求钾的费米温度和德拜温度。

14.4 二维情况下的化学势, 就每单位面积 n 个电子证明二维情况下费米气的化学势由下式给出: $\mu(T) = k_B T \ln\left[\exp(\pi n\hbar^2 / m k_B T) - 1\right]$。

6.1 液体 He^3，He^3 原子量自旋 为 1/2 的费米子，在绝对零度附近液体 He^3 的密度为 0.081g/cm^3，计算费米能和费米温度。

6.3 若把银看成具有球形费米面的单价金属，计算以下各量：(1)费米能和费米温度; (2)费米球半径; (3)费米速度; (4)费米球面的横截面积; (5)在室温和低温时电子的平均自由程。已知银的质量密度为 10.5 g/cm^3, 原子量为 107.87，电阻率为：$1.61\times10^{-6}\Omega\cdot\text{cm}$（295K）$0.038\times10^{-6}\Omega\cdot\text{cm}$（20K）

6.4 设 N 个电子组成简并的自由电子气，体积为 V，证明 $T = 0\text{K}$ 时，有（1）每个电子平均能量 $\bar{U} = \frac{3}{5}E_F^0$。（2）自由电子气的压强 p 满足为 $pV = \frac{2}{3}\bar{U}$。

第十八讲：布洛赫定理

能带理论的基本近似

在自由电子模型中，金属中的传导电子被认为是独立的和自由的，电子和电子之间、电子和晶格离子之间的相互作用被忽略了。复杂的多相互作用的多体问题被简化成平均势场为零的单电子的量子运动。如果考虑晶格离子和电子形成的平均势场不为零，问题就复杂得多。

能带理论是目前研究固体中电子运动的一个主要理论基础。能带理论最初的成就是用量子力学阐明了晶体中电子运动的普遍性的特点。能带理论是一个近似的理论，在固体中存在大量的电子，他们的运动是相互关联的，每个电子的运动都要受到其它电子运动的牵连，严格地解这种多电子系统显然是不可能的。能带理论的出发点是固体中的电子不再束缚于个别的原子，而是在整个固体中运动，称为共有化电子。为了解决多电子在不为零的平均势场中的复杂运动，使问题简化，通常考虑三个基本假设。

绝热近似　考虑到原子核或离子实的质量比电子大得多，电子运动的速度比离子实快得多，在讨论传导电子运动时，可以认为离子是固定在瞬时位置上。这样多种粒子的多体问题就简化为多电子的问题。

单电子近似　通常利用哈特里－福克自洽场方法，每个电子是在固定的离子势场和其它电子的平均势场中运动，多电子问题就简化为单电子问题。单电子近似也称为哈特里－福克近似或自洽场近似。更精确的单电子理论是密度泛函理论。

周期场近似　价电子的等效势场，包括离子实的势场，其它价电子的平均势场以及考虑电子波函数反对称而带来的交换作用。所有离子势场和其它电子的平均势场被简化为周期性势场，不考虑晶格振动和晶体缺陷对周期场的破坏。把原子实偏离平衡位置的影响看成微扰。

薛定谔方程

在绝热近似、单电子近似和周期场近似下，固体中电子运动就简化为单电子在周期性势场中的运动。在没有外加磁场和电场时，电子运动的薛定谔方程为：

$$H\psi(\boldsymbol{r})=\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(\boldsymbol{r})\right]\psi(\boldsymbol{r})=E\psi(\boldsymbol{r}) \tag{18.1}$$

其中 $V(\boldsymbol{r})$为单电子的周期性势能，具有下列性质：

$$V\left(\boldsymbol{R}_l+\boldsymbol{r}\right)=V\left(\boldsymbol{r}\right) \tag{18.2}$$

其中 $\boldsymbol{R}_l$ 为晶格矢量，如果用 $\boldsymbol{a}_1$、$\boldsymbol{a}_2$、$\boldsymbol{a}_3$ 表示晶格的三个基矢，则

$$\boldsymbol{R}_l=l_1\boldsymbol{a}_1+l_2\boldsymbol{a}_2+l_3\boldsymbol{a}_3 \tag{18.3}$$

其中 l_1、l_2、l_3 为整数。周期性势场中运动的电子通常称为布洛赫电子。

布洛赫定理

布洛赫定理指出：具有周期性势能的单电子运动的薛定谔方程的本征波函数具有如下性质：

$$\psi_{n\boldsymbol{k}}\left(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R}_l\right)=e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_l}\psi_{n\boldsymbol{k}}\left(\boldsymbol{r}\right) \tag{18.4}$$

其中 $\boldsymbol{k}$ 为一倒格子空间的矢量。这个波函数称为布洛赫函数。其中指数 n 称为能带指数，我们将看到，对于一个给定的 $\boldsymbol{k}$，可能有很多分属于不同能带的独立的本征态。根据布洛赫定理，

$$\psi_{\boldsymbol{k}}\left(\boldsymbol{r}\right)=e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_l}\psi_{\boldsymbol{k}}\left(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R}_l\right)=e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}e^{-i\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R}_l)}\psi_{\boldsymbol{k}}\left(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R}_l\right)=e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}u_{\boldsymbol{k}}\left(\boldsymbol{r}\right) \tag{18.5}$$

$$u_{\boldsymbol{k}}\left(\boldsymbol{r}\right)=e^{-i\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R}_l)}\psi_{\boldsymbol{k}}\left(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R}_l\right) \tag{18.6}$$

由于 $\boldsymbol{R}_l$ 可以是任一晶格矢量，

$$u_{\boldsymbol{k}}\left(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R}_m\right)=e^{-i\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R}_l+\boldsymbol{R}_m)}\psi_{\boldsymbol{k}}\left(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R}_l+\boldsymbol{R}_m\right)=e^{-i\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R}_p)}\psi_{\boldsymbol{k}}\left(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R}_p\right)=u_{\boldsymbol{k}}\left(\boldsymbol{r}\right) \tag{18.7}$$

因此 $u_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$是以晶格矢量为周期的周期函数，

$$u_{n\boldsymbol{k}}\left(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R}_l\right)=u_{n\boldsymbol{k}}\left(\boldsymbol{r}\right) \tag{18.8}$$

可以把波函数写成

$$\psi_{n\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) = e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}} u_{n\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) \tag{18.9}$$

布洛赫定理证明

如果 $T_{\boldsymbol{R}_l}$ 表示将位矢 $\boldsymbol{r}$ 变到 $\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R}_l$ 的平移操作算符，作用于式（15.1），由式（15.1），就有

$$T_{\boldsymbol{R}_l}(H\psi_n) = T_{\boldsymbol{R}_l}(E_n\psi_n) \tag{18.10}$$

和

$$HT_{\boldsymbol{R}_l}(\psi_n) = E_n T_{\boldsymbol{R}_l}(\psi_n) \tag{18.11}$$

这就表示，所有的 $T_{\boldsymbol{R}_l}\psi_n$ 与本征函数 ψ_n 具有同样的本征能量 E_n。

非简并情况

如果 E_n 是非简并的，即只有一个 ψ_n 属于 E_n，那么除了一个相因子外，$T_{\boldsymbol{R}_l}\psi_n$ 应与 ψ_n 相同：

$$T_{\boldsymbol{R}_l}\psi_n = \lambda^l \psi_n \tag{18.12}$$

且

$$\left|\lambda^l\right|^2 = 1 \tag{18.13}$$

式（15.12）是算符 $T_{\boldsymbol{R}_l}$ 的本征值方程。鉴于式（15.13），λ^l 可以写成 $e^{i\alpha_l}$ 的形式。再由

$$\boldsymbol{R}_l + \boldsymbol{R}_m = \boldsymbol{R}_p \tag{18.14}$$

有

$$T_{\boldsymbol{R}_l} T_{\boldsymbol{R}_m} = T_{\boldsymbol{R}_p} \tag{18.15}$$

和

$$e^{i(\alpha_l+\alpha_m)} = e^{i\alpha_p} \tag{18.16}$$

可以设

$$\alpha_l + \alpha_m = \boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{R}_l + \boldsymbol{R}_m), \quad \alpha_p = \boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_p \tag{18.17}$$

其中 $\boldsymbol{k}$ 是满足(15.4)式的一个倒格子空间的矢量。这样，可将 α_l 写成一个对所有的 α 相同的矢量 $\boldsymbol{k}$ 和位矢 $\boldsymbol{R}_l$ 的乘积：

$$\lambda^l = e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_l} \tag{18.18}$$

现在，$\boldsymbol{k}$ 是一个倒格子空间还未确定的矢量，还未与波矢相联系。

简并情况

如果 E_n 是 f_n 度简并的，即有 f_n 个相互正交的本征函数 ψ_{n_ν} $(n_\nu = 1, 2, \cdots, f_n)$ 属于本征值 E_n，那么 $T_{\boldsymbol{R}_l}$ 作用于 ψ_{n_ν} 后得到的函数应为 ψ_{n_ν} 的线形组合，即

$$T_{\boldsymbol{R}_l}\psi_{n_\nu} = \sum_{\nu'=1}^{f_n} \lambda^l_{\nu\nu'}\psi_{n_\nu} \tag{18.19}$$

平移群的每个算符 $T_{\boldsymbol{R}_l}$ 通过上式用一个矩阵 $\lambda^l_{\nu\nu'}$ 表示。显然，这种矩阵是满足与 $T_{\boldsymbol{R}_l}$ 相同的乘法规则的，即

$$T_{\boldsymbol{R}_l} T_{\boldsymbol{R}_m} = T_{\boldsymbol{R}_p} \to \sum_{\nu'=1}^{f_n} \lambda^l_{\nu\nu'}\lambda^m_{\nu'\nu''} = \lambda^p_{\nu\nu''} \tag{18.20}$$

$\lambda^l_{\nu\nu'}$ 也构成一个群，是平移群在以 ψ_{n_ν} 基的 f_n 维表示形成的矩阵群。代替 f_n 个本征函数 ψ_{n_ν}，可用它们的线形组合产生一个新的等价的基。用新的基表示，上述 $\lambda^l_{\nu\nu'}$ 矩阵成为对角形式：

$$\Lambda^l_{\nu\nu'} = \Lambda^l_{\nu\nu}\delta_{\nu\nu'} \tag{18.21}$$

于是可得到

$$T_{\boldsymbol{R}_l}\psi_{n_\nu} = \sum_{\nu'=1}^{f_n} \Lambda^l_{\nu\nu'}\psi_{n_\nu} = \Lambda^l_{\nu\nu}\psi_{n_\nu} \tag{18.22}$$

相应地有

$$\Lambda_{\nu\nu}^{l}=e^{i\boldsymbol{k}_{\nu}\cdot\boldsymbol{R}_{l}} \tag{18.23}$$

综合两种情况，对每一个ψ，总是存在一个 $\boldsymbol{k}$，使ψ是平移算符$T_{\boldsymbol{R}_l}$本征值为$e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_l}$的本征函数。因此，$\boldsymbol{k}$也是一个描写本征函数的量子数。而$\psi_n(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r})$同时也是哈密顿算符的本征函数，因此本征值$E_n$也依赖于$\boldsymbol{k}$，即$E_n=E_n(\boldsymbol{k})$。周期性势场的单电子薛定谔方程的非简并的解和通过适当选择组合系数的简并解同时是平移算符$T_{\boldsymbol{R}_l}$的属于本征值$e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_l}$的本征函数。

重要推论

（1）根据布洛赫定理，将$\psi_n(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r})$写成

$$\psi_n(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r})=e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}u_n(\boldsymbol{r}) \tag{18.24}$$

那么$u_n(\boldsymbol{r})$具有同样的晶格周期性：

$$u_n(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R}_l)=u_n(\boldsymbol{r}) \tag{18.25}$$

即晶格电子的波函数可用通过晶格周期性调幅的平面波表示。如果将u置为常数，$\psi\sim e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}$，那么这时电子的行为就像自由电子，则可用一平面波来描述。由此给出了$\boldsymbol{k}$的物理意义：$\boldsymbol{k}$为波矢。上面作为一个常数引入的$\boldsymbol{k}$现在与波矢联系起来。

（2）如果$\boldsymbol{K}_m$是倒格矢，即$\boldsymbol{K}_m\cdot\boldsymbol{R}_l$是$2\pi$的整数倍，那么$T_{\boldsymbol{R}_l}$作用于$\psi_n(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_m,\boldsymbol{r})$上，则有

$$T_{\boldsymbol{K}_l}\psi_n(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_m,\boldsymbol{r})=e^{i(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_m)\cdot\boldsymbol{R}_l}\psi_n(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_m,\boldsymbol{r})=e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_l}\psi_n(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_m,\boldsymbol{r}) \tag{18.26}$$

与$\psi_n(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r})$有共同的本征值$e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_l}$。所以，$\boldsymbol{k}'=\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_m$与$\boldsymbol{k}$是等价的，即

$$\psi_n(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r})=\psi_n(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_m,\boldsymbol{r}) \tag{18.27}$$

因此只需将$\boldsymbol{k}$值限制在一个包括所有不等价$\boldsymbol{k}$的区域求解薛定谔方程，这个区域称为布里渊区。相应的本征值$E_n(\boldsymbol{k})$限制在这一区域的$\boldsymbol{k}$空间描述称为简约区。在这一区域$E_n(\boldsymbol{k})$对每一个$\boldsymbol{k}$给出了一个分裂的能谱$(n=1,\ 2,\ 3,\ \cdots)$。在布里渊区，对每个n，$E_n(\boldsymbol{k})$是一个$\boldsymbol{k}$的连续的、可区分（非简并情况）的函数，称为能带。所有的能带称为能带结构。由于$\boldsymbol{k}$与$\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_m$等价，也能将$E_n(\boldsymbol{k})$看作在$\boldsymbol{k}$空间的周期函数，这样的$E_n-\boldsymbol{k}$关系称为周期区。因为$E_n(\boldsymbol{k})$是一个多值函数，也可使第$n$个能带$E_n(\boldsymbol{k})$只位于第$n$个布里渊区，这样，$E_n(\boldsymbol{k})$是单值的。这样画出的能带称为广延区图。

用周期性边界条件确定波矢 $\boldsymbol{k}$ 的取值

使用周期性边界条件有：

$$\psi_{n,\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}+N_1\boldsymbol{a}_1)=e^{i\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{r}+N_1\boldsymbol{a}_1)}u_{n,\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}+N_1\boldsymbol{a}_1)=e^{i\boldsymbol{k}\cdot N_1\boldsymbol{a}_1}e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}u_{n,\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})=e^{i\boldsymbol{k}\cdot N_1\boldsymbol{a}_1}\psi_{n,\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) \tag{18.28}$$

因此：

$$e^{i\boldsymbol{k}\cdot N_1\boldsymbol{a}_1}=1,\quad \boldsymbol{k}\cdot N_1\boldsymbol{a}_1=2\pi l_1 \tag{18.29}$$

令：$\boldsymbol{k}=k_1\boldsymbol{b}_1+k_2\boldsymbol{b}_2+k_3\boldsymbol{b}_3$

则

$$(k_1\boldsymbol{b}_1+k_2\boldsymbol{b}_2+k_3\boldsymbol{b}_3)\cdot N_1\boldsymbol{a}_1=2\pi l_1,\quad k_1N_1\boldsymbol{b}_1\cdot\boldsymbol{a}_1=2\pi l_1,\quad k_1N_1=l_1,\quad k_1=\frac{l_1}{N_1} \tag{18.30}$$

同理：

$$k_2=\frac{l_2}{N_2},\quad k_3=\frac{l_3}{N_3},\quad \boldsymbol{k}=\frac{l_1}{N_1}\boldsymbol{b}_1+\frac{l_2}{N_2}\boldsymbol{b}_2+\frac{l_3}{N_3}\boldsymbol{b}_3 \tag{18.31}$$

每一个波矢$\boldsymbol{k}$表示电子的量子态，如果将波矢的末端看作这个量子态的代表点，则量子态代表点在倒格子空间均匀分布，每一个量子态在倒格子空间占据的体积为$\frac{1}{N_1}\boldsymbol{b}_1\cdot\left(\frac{1}{N_2}\boldsymbol{b}_2\times\frac{1}{N_3}\boldsymbol{b}_3\right)$，即$\Omega^*/N$，$N$为晶体的总原胞数，$\Omega^*$为倒格子原胞体积。

中心方程

将周期势作傅里叶展开：

$$U(\boldsymbol{r})=\sum_{\boldsymbol{K}}U_{\boldsymbol{K}}e^{i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{r}} \tag{18.32}$$

这里$\boldsymbol{K}$为倒格矢。其中傅里叶系数为：

$$U_{\boldsymbol{K}}=\frac{1}{\Omega}\int_{\text{cell}} d\,\boldsymbol{r} e^{-i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{r}}U(\boldsymbol{r}) \tag{18.33}$$

因为势能是实数，因此：

$$U_{-\boldsymbol{K}}=U_{\boldsymbol{K}}^{*} \tag{18.34}$$

我们取在一个原胞内的空间平均势能为零：

$$U_0=\frac{1}{\Omega}\int_{\text{cell}} d\boldsymbol{r}U(\boldsymbol{r})=0 \tag{18.35}$$

利用周期性边界条件将波函数展开成平面波的叠加：

$$\psi(\boldsymbol{r})=\sum_{\boldsymbol{q}}c_{\boldsymbol{q}}e^{i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}} \tag{18.36}$$

注意这里 $\boldsymbol{q}$ 不是倒格矢，将波函数和势能的展开式代入薛定谔方程得：

$$\left\{\left(\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2-E\right)+\sum_{\boldsymbol{K}}U_{\boldsymbol{K}}\,e^{i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{r}}\right\}\sum_{\boldsymbol{q}}c_{\boldsymbol{q}}\,e^{i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}}=0 \tag{18.37}$$

上式是对$\boldsymbol{q}$求和，对$\boldsymbol{r}$求梯度，两运算可交换顺序：

$$\sum_{\boldsymbol{q}}\left\{\left(\frac{\hbar^2}{2m}q^2-E\right)c_{\boldsymbol{q}}\,e^{i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}}+\sum_{\boldsymbol{K}}U_{\boldsymbol{K}}c_{\boldsymbol{q}}\,e^{i(\boldsymbol{q}+\boldsymbol{K})\cdot\boldsymbol{r}}\right\}=0 \tag{18.38}$$

将上方程左乘平面波复共轭 $\frac{1}{(2\pi)^3}e^{-i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}}$ 对$d\boldsymbol{r}$积分，得：

$$\sum_{\boldsymbol{q}}\int\left\{\left(\frac{\hbar^2}{2m}q^2-E\right)c_{\boldsymbol{q}}\,\frac{1}{(2\pi)^3}e^{-i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}}e^{i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}}+\sum_{\boldsymbol{K}}U_{\boldsymbol{K}}c_{\boldsymbol{q}}\,\frac{1}{(2\pi)^3}e^{-i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}}e^{i(\boldsymbol{q}+\boldsymbol{K})\cdot\boldsymbol{r}}\right\}d\boldsymbol{r}=0 \tag{18.39}$$

利用连续值本征波函数的正交归一性： $\frac{1}{(2\pi)^3}\int e^{-i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}}e^{i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}}d\boldsymbol{r}=\delta(\boldsymbol{q}-\boldsymbol{q}')$，得：

$$\sum_{\boldsymbol{q}}\left[\left(\frac{\hbar^2}{2m}q^2-E\right)c_{\boldsymbol{q}}\delta(\boldsymbol{q}-\boldsymbol{q}')+\sum_{\boldsymbol{K}}U_{\boldsymbol{K}}c_{\boldsymbol{q}}\delta\left[\boldsymbol{q}-(\boldsymbol{q}'-\boldsymbol{K})\right]\right]=0 \tag{18.40}$$

再对 $\boldsymbol{q}$ 求和：

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m}q^2-E\right)c_{\boldsymbol{q}}+\sum_{\boldsymbol{K}}U_{\boldsymbol{K}}c_{\boldsymbol{q}-\boldsymbol{K}}=0 \tag{18.41}$$

可以将倒格矢的求和指标 $\boldsymbol{K}$ 改写为 $\boldsymbol{K}'$，上述方程变成：

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m}q^2-E\right)c_{\boldsymbol{q}}+\sum_{\boldsymbol{K}'}U_{\boldsymbol{K}'}c_{\boldsymbol{q}-\boldsymbol{K}'}=0 \tag{18.42}$$

令 $\boldsymbol{q}=\boldsymbol{k}-\boldsymbol{K}$，$\boldsymbol{k}$ 在第一布里渊区中。上式变为：

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m}(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{K})^2-E\right)c_{\boldsymbol{k}-\boldsymbol{K}}+\sum_{\boldsymbol{K}'}U_{\boldsymbol{K}'}\,c_{\boldsymbol{k}-\boldsymbol{K}-\boldsymbol{K}'}=0 \tag{18.43}$$

作变换 $\boldsymbol{K}'\to\boldsymbol{K}'-\boldsymbol{K}$，上式变为：

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m}(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{K})^2-E\right)c_{\boldsymbol{k}-\boldsymbol{K}}+\sum_{\boldsymbol{K}'}U_{\boldsymbol{K}'-\boldsymbol{K}}c_{\boldsymbol{k}-\boldsymbol{K}'}=0 \tag{18.44}$$

必须强调，到现在为止，我们并没有解具有周期势能的电子的薛定谔方程，只不过将此方程变换到动量空间。在第一布里渊区中对于给定的波矢 $\boldsymbol{k}$，对于所有的每一个倒格矢都有一个相应的方程，这些独立的方程联立成关于 $c_{\boldsymbol{k}-\boldsymbol{K}}$ 的线性方程组，通常称为中心方程。解此线

性方程组可得 $c_{\boldsymbol{k}-\boldsymbol{K}}$。将它代回波函数的平面波展开式：

$$\psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})=\sum_{\boldsymbol{k}} c_{\boldsymbol{k}-\boldsymbol{K}} e^{i(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{K})\cdot\boldsymbol{r}}=e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}\sum_{\boldsymbol{k}} c_{\boldsymbol{k}-\boldsymbol{K}} e^{i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{r}}=e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}u(\boldsymbol{r}) \tag{18.45}$$

这正是布洛赫定理，很容易验证其中 $u(\boldsymbol{r})$ 为周期函数：

$$u(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R})=\sum_{\boldsymbol{k}} c_{\boldsymbol{k}-\boldsymbol{K}} e^{i\boldsymbol{K}\cdot(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R})}=\sum_{\boldsymbol{k}} c_{\boldsymbol{k}-\boldsymbol{K}} e^{i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{r}} e^{i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{R}}=\sum_{\boldsymbol{k}} c_{\boldsymbol{k}-\boldsymbol{K}} e^{i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{r}}=u(\boldsymbol{r}) \tag{18.46}$$

习题

18.1 一维周期势场中电子的波函数 $\psi_k(x)$ 应当满足布洛赫定理。若晶格常数时 a，电子的波函数为：

(1) $\psi_k(x)=\sin\dfrac{\pi x}{a}$　　(2) $\psi_k(x)=i\cos\dfrac{3\pi x}{a}$

(3) $\psi_k(x)=\sum_{l=-\infty}^{\infty} f(x-la)$　　(4) $\psi_k(x)=\sum_{l=-\infty}^{\infty}(-1)^l f(x-la)$

其中 $f(x-la)$ 是个确定的函数。试求布洛赫电子在这些状态的简约波矢。

第十九讲：近自由电子近似

一维周期场中的微扰理论

考虑布洛赫电子在一维周期势场中运动，假定周期势场的起伏比较小，作为零级近似，可以用势场的平均值$\bar{V}$代替$V(x)$，将周期势场的起伏$\left[V(x)-\bar{V}\right]$作为微扰来处理。

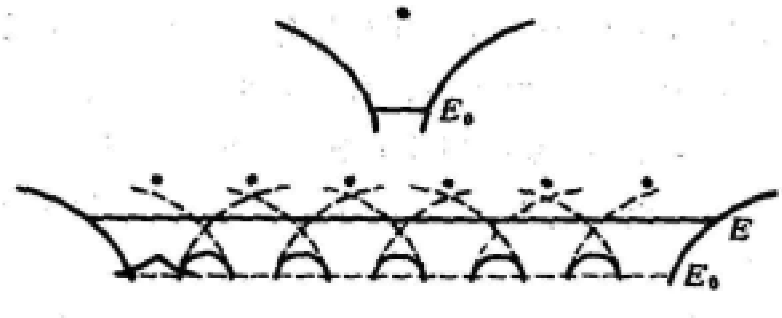


图 4－1　一维周期场

单电子的哈密顿量

讨论一长度 $L = Na$ 的一维简单晶体，a 为晶格常数，N 为原胞数，将周期性势场的影响看成是微扰 H'，单电子的哈密顿量为：

$$H = H_0 + \Delta H = H_0 + V(x) - \bar{V}$$

零级近似

零级近似哈密顿量:

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + \bar{V}$$

零级近似波动方程:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\psi_k^0 + \bar{V}\psi_k^0 = E_k^0\psi_k^0 \tag{4-14}$$

零级近似波函数:

$$\psi_k^0 = \frac{1}{\sqrt{L}}e^{ikx}$$

零级近似能量:

$$E_k^0 = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \bar{V} \tag{4-15}$$

波恩-卡曼边界条件

引入周期性边界条件可以得到 k 只能取下列值：

$$k = \frac{l}{N}\frac{2\pi}{a}, \quad l = \text{整数} \tag{4-16}$$

很容易验证波函数满足正交归一化条件

$$\int_0^{Na}\psi_{k'}^{0*}\psi_k^0 dx = \delta_{kk'} \tag{4-17}$$

正是由于零级近似下的解为自由电子，所以称为近自由电子近似。

微扰势的傅立叶展开

微扰势ΔV是周期函数，可做傅立叶展开：

$$\Delta V = V(x) - \bar{V} = \sum_n{}' V_n e^{iK_n \cdot x}$$

$$V(x) == \bar{V} + \sum_n V_n e^{iK_n \cdot x}$$

$$V_n = \langle k'|V(x)|k\rangle = \frac{1}{a}\int_0^a e^{-iK_n x} V(x)\,dx$$

展开式中仅有波矢为倒格矢 K_n 的项存在，求和号加撇表示不包括 $n=0$ 的项，相当于取势能平均值为零。傅立叶系数 V_n 一般为复数。

本征值的一级和二级修正

按照一般的微扰理论的结果，本征值的一级和二级修正为

$$E_k^{(1)} = \langle k|\Delta V|k\rangle \tag{4-18}$$

$$E_k^{(2)} = \sum_{k'}{}' \frac{|\langle k'|\Delta V|k\rangle|^2}{E_k^0 - E_{k'}^0} \tag{4-19}$$

波函数的一级修正为

$$\psi_k^{(1)} = \sum_{k'}{}' \frac{\langle k'|\Delta V|k\rangle}{E_k^0 - E_{k'}^0}\psi_{k'}^0 \tag{4-20}$$

能量的一级修正为零

具体写出 $E_k^{(1)}$ 为

$$E_k^{(1)} = \int|\psi_k^0|^2\left[V(x) - \bar{V}\right]dx = \int|\psi_k^0|^2 V(x)dx - \bar{V} = 0$$

因此能量的一级修正为零。

$\langle k'|\Delta V|k\rangle$ 的计算

$E_k^{(2)}$ 和 $\psi_k^{(1)}$ 都需要计算矩阵元 $\langle k'|\Delta V|k\rangle$，由于 k' 和 k 两态之间的正交关系

$$\langle k'|\Delta V|k\rangle = \langle k'|V(x) - \bar{V}|k\rangle = \langle k'|V(x)|k\rangle$$

现在我们证明，由于 $V(x)$ 的周期性，上述矩阵服从严格的选择定则。按原胞划分计算

$$\langle k'|V(x)|k\rangle = \frac{1}{L}\int_0^L e^{-i(k'-k)x}V(x)\,dx = \frac{1}{Na}\sum_{n=0}^{N-1}\int_{na}^{(n+1)a} e^{-i(k'-k)x}V(x)\,dx$$

对不同的原胞 n，引入积分变数 $\xi = x + na$，考虑到 $V(\xi + na) = V(\xi)$

$$\begin{aligned}\langle k'|V(x)|k\rangle &= \frac{1}{Na}\sum_{n=0}^{N-1} e^{-i(k'-k)na}\int_0^a e^{-i(k'-k)\xi}V(\xi)\,d\xi \\ &= \left[\frac{1}{a}\int_0^a e^{-i(k'-k)\xi}V(\xi)\,d\xi\right]\frac{1}{N}\sum_{n=0}^{N-1}\left[e^{-i(k'-k)a}\right]^n\end{aligned} \tag{4-21}$$

现在分两种情况：

（1） $k' - k = n\dfrac{2\pi}{a}$ 时，$(k'-k)a$ 相差 2π 的整数倍，因此

$$\frac{1}{N}\sum_{n=0}^{N-1}\left[e^{-i(k'-k)a}\right]^n = 1 \tag{4-22}$$

（2） $k' - k \neq n\dfrac{2\pi}{a}$ 时，(4-21)式中的的加式可用几何级数的结果，写成

$$\frac{1}{N}\sum_{n=0}^{N-1}\left[e^{-i(k'-k)a}\right]^n=\frac{1}{N}\frac{1-e^{-i(k'-k)Na}}{1-e^{-i(k'-k)a}}$$

$$=\frac{1}{N}\frac{1-e^{-i\left(\frac{l'}{N}\frac{2\pi}{a}-\frac{l}{N}\frac{2\pi}{a}\right)Na}}{1-e^{-i(k'-k)a}}=\frac{1}{N}\frac{1-e^{-i(l'-l)2\pi}}{1-e^{-i(k'-k)a}}=0$$

分母由于 $k'-k\neq n\frac{2\pi}{a}$，所以不为零，在这种情况下，矩阵元恒为零。

$\langle k'|\Delta V|k\rangle$的计算小结

如果 $k'-k=n\frac{2\pi}{a}$ 时

$$\langle k'|V(x)|k\rangle=\frac{1}{a}\int_0^a e^{-i2\pi\frac{n}{a}\xi}V(\xi)d\xi=V_n \tag{4-23}$$

否则 $\langle k'|V(x)|k\rangle=0$，其中 V_n 表示的积分正是周期场 $V(x)$的第 n 个傅立叶展开系数，对应倒格矢 $K_n=n\frac{2\pi}{a}$。

考虑一级修正后的波函数

$$\begin{aligned}\psi_k(x)&=\psi_k^0(x)+\psi_k^{(1)}(x)\\&=\frac{1}{\sqrt{L}}e^{ikx}+\sum_n\frac{V_n}{\frac{\hbar^2k^2}{2m}-\frac{\hbar^2}{2m}(k+K_n)^2}\cdot\frac{1}{\sqrt{L}}e^{i(k+K_n)x}\\&=\frac{1}{\sqrt{L}}e^{ikx}\left\{1+\sum_n\frac{V_n}{\frac{\hbar^2k^2}{2m}-\frac{\hbar^2}{2m}(k+K_n)^2}e^{iK_nx}\right\}\end{aligned} \tag{4-24}$$

考虑二级修正后的本征值

$$E_k=\frac{\hbar^2k^2}{2m}+\sum_n\frac{|V_n|^2}{\frac{\hbar^2k^2}{2m}-\frac{\hbar^2(k+K_n)^2}{2m}} \tag{4-25}$$

特别值得注意的是，当

$$\frac{\hbar^2k^2}{2m}-\frac{\hbar^2(k+K_n)^2}{2m}=0$$

时(4-25)式不成立。上式可以写成

$$2kK_n+K_n^2=0$$

这正是一维布拉伐格子的布里渊区边界方程。

简并微扰

当 $k=-K_n/2$ 时，波矢 k 在布里渊区边界面上，前进的电子波满足布喇格条件，散射波矢为 $k'=K_n/2$，这两个状态的能量相等，属于简并态的情况。用简并微扰理论处理。实际上当前进电子波的波矢接近布喇格条件时，就可用简并微扰处理。若Δ为小量：

$$k=-\frac{K_n}{2}(1-\Delta),\Delta<<1 \tag{4-28}$$

则波矢 k'为：

$$k' = k + K_n = \frac{K_n}{2}(1+\Delta) \tag{4-29}$$

简并波函数写成

$$\psi(x) = a\psi_k^0 + b\psi_{k'}^0 = \frac{a}{\sqrt{L}}e^{ikx} + \frac{b}{\sqrt{L}}e^{ik'x} \tag{4-30}$$

将波函数代入波动方程得到

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + V(x) - E\right]\psi(x) = 0$$

考虑到

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + \bar{V}\right]\psi_k^0(x) = E_k^0\psi_k^0(x)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + \bar{V}\right]\psi_{k'}^0(x) = E_{k'}^0\psi_{k'}^0(x)$$

得到

$$a\left(E_k^0 - E + \Delta V\right)\psi_k^0 + b\left(E_{k'}^0 - E + \Delta V\right)\psi_{k'}^0 = 0$$

上式分别乘以ψ_k^{0*}和$\psi_{k'}^{0*}$并积分，得到下列 a，b 必须满足的方程：

$$\begin{cases} \left(E_k^0 - E\right)a + V_n^* b = 0 \\ V_n\, a + \left(E_{k'}^0 - E\right)b = 0 \end{cases} \tag{4-31}$$

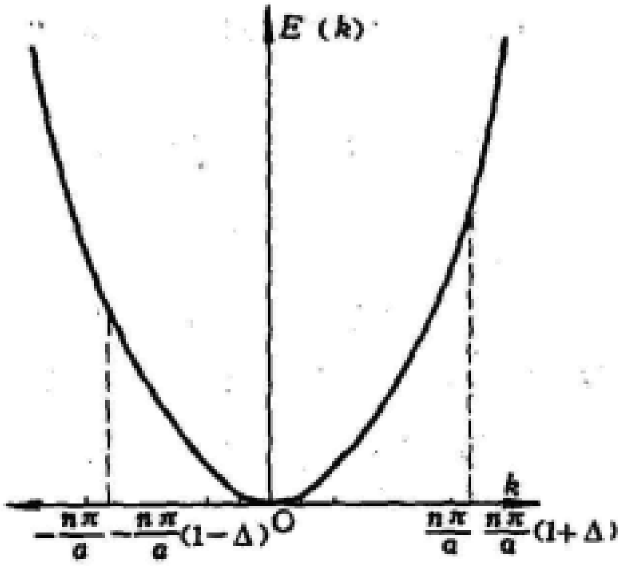


图 4－2 互相影响的状态

其中用到$\langle k|\Delta V|k\rangle = \langle k'|\Delta V|k'\rangle = 0$以及$\langle k|\Delta V|k'\rangle = \langle k'|\Delta V|k\rangle = V_n^*$。作为 a，b 的线形齐次方程组有非零解条件为：

$$\begin{vmatrix} E_k^0 - E & V_n^* \\ V_n & E_{k'}^0 - E \end{vmatrix} = 0 \tag{4-32}$$

上述久期方程的解给出本征值

$$E_\pm = \frac{1}{2}\left\{\left(E_k^0 + E_{k'}^0\right) \pm \left[\left(E_k^0 - E_{k'}^0\right)^2 + 4\left|V_n\right|^2\right]^{1/2}\right\} \tag{4-33}$$

下面分两种情况讨论

（1）$\left|E_k^0 - E_{k'}^0\right| >> \left|V_n\right|$，表示 k 离$-n\pi/a$ 较远，所以和 k'态的能量还有较大的差别，将本征

值按$|V_n|/\left(E_k^0-E_{k'}^0\right)$展开取一级近似得到

$$E_{\pm}=\begin{cases}E_{k'}^0+\dfrac{|V_n|^2}{E_{k'}^0-E_k^0}\\[2ex] E_k^0-\dfrac{|V_n|^2}{E_{k'}^0-E_k^0}\end{cases}\tag{4-34}$$

和非简并微扰相似。

（2）$\left|E_k^0-E_{k'}^0\right|<<|V_n|$，表示 k 很接近$-n\pi/a$，将本征值按$\left(E_{k'}^0-E_k^0\right)/|V_n|$展开取一级近似得到

$$E_{\pm}=\frac{1}{2}\left\{E_k^0+E_{k'}^0\pm\left[2|V_n|+\frac{\left(E_{k'}^0-E_k^0\right)^2}{4|V_n|}\right]\right\}\tag{4-35}$$

由于$k=-\dfrac{K_n}{2}(1-\Delta)$，$k'=\dfrac{K_n}{2}(1+\Delta)$，解得

$$\left.\begin{aligned}E_{k'}^0&=\bar{V}+T_n(1+\Delta)^2\\ E_k^0&=\bar{V}+T_n(1-\Delta)^2\end{aligned}\right\}\tag{4-36}$$

其中

$$T_n=\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{n\pi}{a}\right)^2\tag{4-37}$$

代入本征值得到

$$E_{\pm}=\begin{cases}\bar{V}+T_n+|V_n|+\Delta^2T_n\left(\dfrac{2T_n}{|V_n|}+1\right)\\[2ex] \bar{V}+T_n-|V_n|-\Delta^2T_n\left(\dfrac{2T_n}{|V_n|}-1\right)\end{cases}\tag{4-38}$$

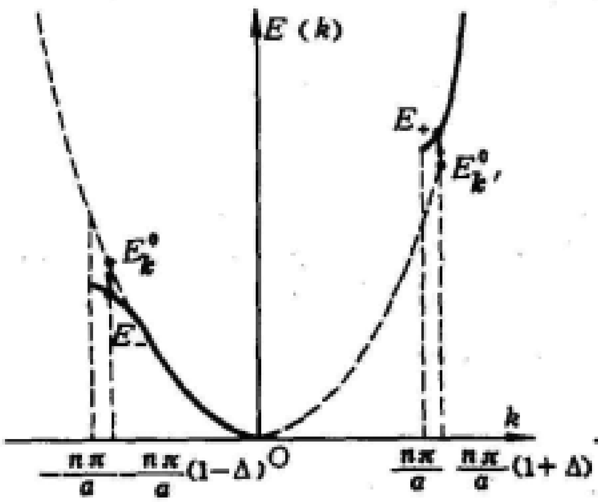


图 4－3　能量的微扰

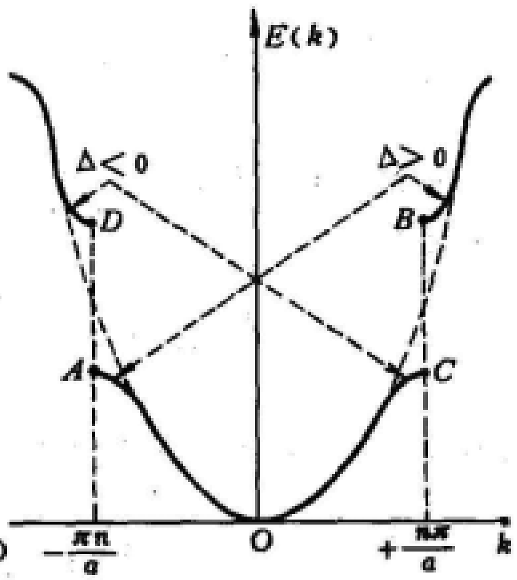


图 4－4　$k=\pm\dfrac{n\pi}{a}$处的微扰

能带和能隙

在零级近似中，电子被看成自由粒子，能量本征值 E_k^0 作为 k 的函数。具有抛物线的形式。周期起伏势场的微扰，使 k 状态只与 $k+K_n$ 的状态相互作用。在近自由电子近似模型中，

若 k 不在布里渊区边界附近，满足非简并微扰，能量的修正很小。但是 k 值取值为$-n\pi/a$ 时，与之有相互作用的的状态中，存在一个（且仅有一个）$n\pi/a$ 状态，，二者零级能量相等，而其它状态与其零级能量相差很大。与 k 值取值在$-n\pi/a$ 附近时相类似，在 $n\pi/a$ 附近有一个状态，它们之间 k 的取值相差 $n2\pi/a$（有相互作用），而且零级能量相近。微扰计算时只需要计入能量相等（或相近）的两个状态之间的相互影响，这就是简并微扰的情况。微扰的结果是原来能级较高的更高了，原来能级较低的向下降，所谓能级之间的排斥作用。由于周期势场的微扰，$E(k)$函数将在 k 为 $n\pi/a$ 处断开，能量的突变为 $2|V_n|$。如图 4-5 所示。

自由电子波矢 k 可以取 k 空间所有的值，色散关系是如图 4-5 中抛物线所示。对于近自由电子，由于周期性势场的微扰，在布里渊区边界，原来自由电子的能级发生分裂，出现能隙。根据周期性边界条件，在每一个布里渊区中，波矢 k 有 N 个独立的取值（N 为原胞数），对应 $N/2$ 个能量 E 的取值，当 N 很大时，k 和 E 的取值是十分密集的，称之为准连续的。每一个布里渊区中准连续的能级组成一个能带。对应第一布里渊区的准连续的能级组成能带 1，对应第二布里渊区的准连续的能级组成能带 2，如此类推。

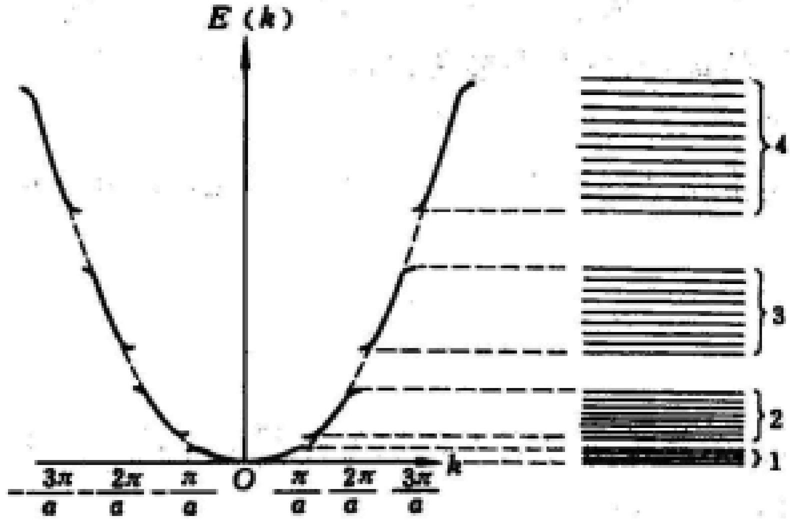


图 4－5　E(k)图和能带

波数与简约波数之间的关系

由于简约布里渊区中的波矢 $\bar{\boldsymbol{k}}$ 是平移算符的量子数。$\bar{\boldsymbol{k}}$ 和 $\bar{\boldsymbol{k}}+\boldsymbol{K}_m$ 对应的量子态是等价的。在一维情况下，可以把 k 分解成

$$k=\frac{2\pi}{a}m+\bar{k}$$

这样布洛赫函数为

$$e^{i\bar{k}x}\left[e^{i\frac{2\pi}{a}m\cdot x}\times\text{周期函数}\right]$$

由于 $e^{i\frac{2\pi}{a}m\cdot x}$ 是一个周期函数，所以方括号中的函数正好相当于一般布洛赫函数中的周期函数因子 $u(x)$。这就是说在$\left(-\frac{\pi}{a},\frac{\pi}{a}\right]$以外的 k，如果用 $\bar{k}$ 来标志，可以通过把 k 改变一个倒格矢，使它落于$\left(-\frac{\pi}{a},\frac{\pi}{a}\right]$的范围，这样每一个能带各状态对应于在$\left(-\frac{\pi}{a},\frac{\pi}{a}\right]$间不同的简约波矢 $\bar{k}$ ；对于同一个 $\bar{k}$ 有能量高低不同的一系列状态，分属于能带 1，2，·····。这样我们就可以重画图 4-5，将所有的能带都画在第一布里渊区中，如图 4-6 所示。

从图 4-6 可以明显看到，每一个能带各状态对应于在简约布里渊区中不同的波矢，对于同一个波矢，有能量高低不同的一系列的状态，分属于能带 1，2，……。所以，一般地标志一个状态需要表明它属于哪一个能带和它的简约波矢。

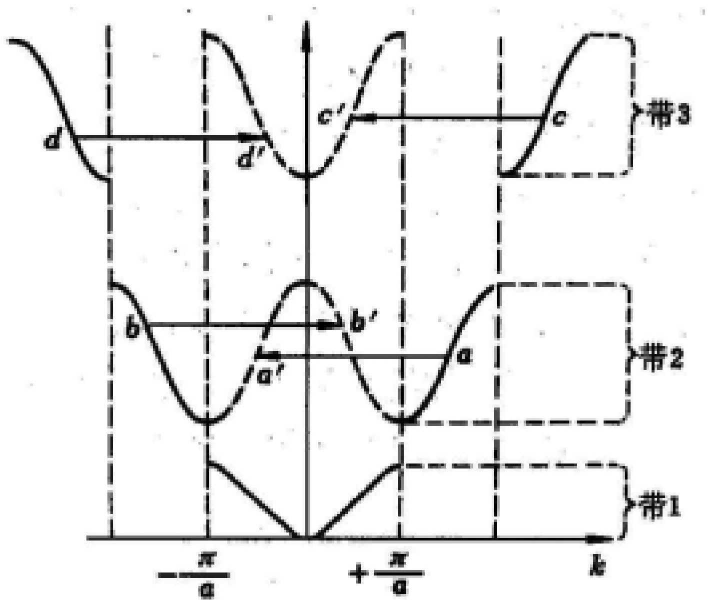


图 4－6　k 与简约波数 $\bar{k}$ 之间的关系

三维周期场中电子运动的近自由电子近似

波动方程为:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(\boldsymbol{r})\right]\psi(\boldsymbol{r})=E\psi(\boldsymbol{r})$$

其中 $V(\boldsymbol{r})$是具有晶格周期性的势场

$$V(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R}_m)=V(\boldsymbol{r}) \tag{4-40}$$

其中 $\boldsymbol{R}_m$ 表示布拉伐格子的格矢量

$$\boldsymbol{R}_m=m_1\boldsymbol{a}_1+m_2\boldsymbol{a}_2+m_3\boldsymbol{a}_3$$

作为零级近似，用平均场 $\bar{V}$ 代替 $V(\boldsymbol{r})$，则波函数可以取波矢为 $\boldsymbol{k}$ 的平面波，零级近似波函数:

$$\psi_k^0=\frac{1}{\sqrt{V}}e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}} \tag{4-41}$$

相应的本征值为:

$$E_k^0=\frac{\hbar^2k^2}{2m}+\bar{V}$$

根据周期性边界条件，波矢 $\boldsymbol{k}$ 的取值为

$$\boldsymbol{k}=\frac{l_1}{N_1}\boldsymbol{b}_1+\frac{l_2}{N_2}\boldsymbol{b}_2+\frac{l_3}{N_3}\boldsymbol{b}_3$$

对应 $\boldsymbol{k}$ 空间均匀分布的点子，密度为$(V/8\pi^3)$。波函数满足正交归一化条件

$$\int\psi_{\boldsymbol{k}'}^0\psi_{\boldsymbol{k}}^0d\boldsymbol{r}=\delta_{\boldsymbol{k}'\boldsymbol{k}}$$

非简并情况

和一维晶格情况相似，微扰 $\Delta V(\boldsymbol{r})=V(\boldsymbol{r})-\bar{V}$ 对本征值的一级修正 $E_{\boldsymbol{k}}^{(1)}=\langle\boldsymbol{k}|\Delta V|\boldsymbol{k}\rangle$ 为零，波函数的一级修正为

$$\psi_{\boldsymbol{k}}^{(1)}=\sum_{\boldsymbol{k}'}{}'\frac{\langle\boldsymbol{k}'|\Delta V|\boldsymbol{k}\rangle}{E_{\boldsymbol{k}}^{0}-E_{\boldsymbol{k}'}^{0}}\psi_{\boldsymbol{k}'}^{0} \tag{4-42}$$

本征值的二级修正为

$$E_{\boldsymbol{k}}^{(2)}=\sum_{\boldsymbol{k}'}{}'\frac{|\langle\boldsymbol{k}'|\Delta V|\boldsymbol{k}\rangle|^{2}}{E_{\boldsymbol{k}}^{0}-E_{\boldsymbol{k}'}^{0}}$$

由于 $\boldsymbol{k}$ 和 $\boldsymbol{k}'$两态的正交性，微扰 $\Delta V(\boldsymbol{r})=V(\boldsymbol{r})-\bar{V}$ 可以用 $V(\boldsymbol{r})$代替，引入积分变数$\xi = \boldsymbol{r}+\boldsymbol{R}_m$计算矩阵元

$$\begin{aligned}\langle\boldsymbol{k}'|V(\boldsymbol{r})|\boldsymbol{k}\rangle&=\frac{1}{V}\int e^{-i(\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{k})\cdot\boldsymbol{r}}V(\boldsymbol{r})d\boldsymbol{r}\\&=\left[\frac{1}{\Omega}\int e^{-i(\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{k})\cdot\xi}V(\xi)d\xi\right]\frac{1}{N}\sum_{m}e^{-i(\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{k})\cdot\boldsymbol{R}_m}\end{aligned} \tag{4-43}$$

根据 $\boldsymbol{k}$ 的取值条件，把 $\boldsymbol{k}$ 和 $\boldsymbol{k}'$表示为

$$\boldsymbol{k}=\frac{l_1}{N_1}\boldsymbol{b}_1+\frac{l_2}{N_2}\boldsymbol{b}_2+\frac{l_3}{N_3}\boldsymbol{b}_3,\qquad \boldsymbol{k}'=\frac{l_1'}{N_1}\boldsymbol{b}_1+\frac{l_2'}{N_2}\boldsymbol{b}_2+\frac{l_3'}{N_3}\boldsymbol{b}_3$$

考虑到 $\boldsymbol{R}_m=m_1\boldsymbol{a}_1+m_2\boldsymbol{a}_2+m_3\boldsymbol{a}_3$，(4-43)式中的求和为

$$\sum_{m}e^{-i(\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{k})\cdot\boldsymbol{R}_m}=\left(\sum_{m_1=0}^{N_1-1}e^{-2\pi i\frac{l_1'-l_1}{N_1}m_1}\right)\left(\sum_{m_2=0}^{N_2-1}e^{-2\pi i\frac{l_2'-l_2}{N_2}m_2}\right)\left(\sum_{m_3=0}^{N_3-1}e^{-2\pi i\frac{l_3'-l_3}{N_3}m_3}\right) \tag{4-44}$$

当

$$\frac{l_1'-l_1}{N_1}=n_1,\frac{l_2'-l_2}{N_2}=n_2,\frac{l_3'-l_3}{N_3}=n_3 \tag{4-45}$$

都是整数时，显然各加式中每一指数都等于 1，$\sum_{m}e^{-i(\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{k})\cdot\boldsymbol{R}_m}=N_1N_2N_3$。当 n_1，n_2，n_3，中有一个不是整数时，其对应的几何级数为零。(4-45)式实际上为

$$\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}'=n_1\boldsymbol{b}_1+n_2\boldsymbol{b}_2+n_3\boldsymbol{b}_3=\boldsymbol{K}_n$$

$\boldsymbol{K}_n$ 为倒格子矢量。微扰矩阵元为

$$\langle\boldsymbol{k}'|V(\boldsymbol{r})|\boldsymbol{k}\rangle=\frac{1}{\Omega}\int e^{-i\boldsymbol{K}_n\cdot\xi}V(\xi)d\xi=V_n$$

将此结果用于波函数的一级修正得到

$$\psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})=\frac{1}{\sqrt{V}}e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}\left\{1+\sum_{n}{}'\frac{V_n}{E_{\boldsymbol{k}}^{0}-E_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_n}^{0}}e^{i\boldsymbol{K}_n\cdot\boldsymbol{r}}\right\} \tag{4-46}$$

显然，此波函数满足布洛赫波函数的性质。

简并情况

当 $E_{\boldsymbol{k}}^{0}=E_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_n}^{0}$ 时，波矢 $\boldsymbol{k}$ 和 $\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_n$ 对应的量子态的零级能量相等，发生简并情况。上述讨论非简并情况的结果不再正确。必须使用简并微扰的讨论。从 $E_{\boldsymbol{k}}^{0}=E_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_n}^{0}$ 可得

$$2\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{K}_n+\boldsymbol{K}_n^2=0 \tag{4-47}$$

这正是布里渊区边界方程。就是说，三维情况的近自由电子近似，对于“ 一般的的 $\boldsymbol{k}$ ”，取值不在布里渊区边界面及其附近，有相互作用各状态之间的零级能量相差较大，符合非简并微扰的条件；而对于在布里渊区边界面及其附近的 $\boldsymbol{k}$，应采用简并微扰，简并微扰的结果，使能量简并解除，能级分裂，出现能隙。对于给定的在布里渊区边界面及其附近的 $\boldsymbol{k}$，其能量简并度由(4-47)式决定，满足(4-47)式的所有的 $\boldsymbol{K}_n$（包括零）的个数就是简并度。

能带交叠

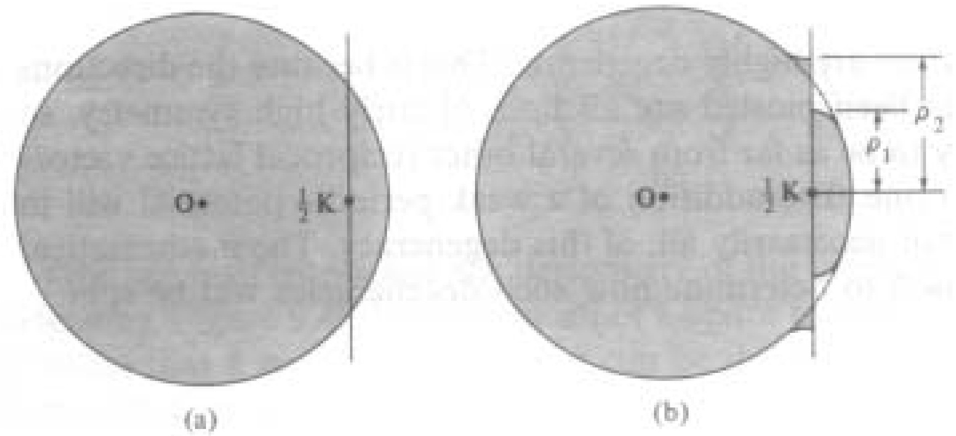
三维和一维情况有一个重要区别，不同能带在能量上不一定分隔开，而可能发生能带之间的交叠。对于简单立方晶格的第一布里渊区，从简约区中心到简约区一个边界面的面心，能量和波

矢的关系中会出现能隙，从简约区中心到简约区一个立方顶角点，能量和波矢的关系中也会出现能隙，但是这两个能隙的位置可能分别处于对方的允许能带中，导致作两个能带交叠而使能隙消失。

例题 19.1 某种简单立方结构晶体，按近自由电子近似求得电子的费米能为：

$$E_F = E_{\boldsymbol{K}/2} - |U_{\boldsymbol{K}}| + \Delta$$

此处 $\boldsymbol{K} = 2\pi/a(1,0,0)$，$E_{\boldsymbol{K}/2}$ 为 $\boldsymbol{K}/2$ 点自由电子的能量，$U_{\boldsymbol{K}}$ 为对应 $\boldsymbol{K}$ 的傅立叶系数，证明：(1) 当 $\Delta < 0$ 时费米面只在第一布里渊区内，(2) 当 $0 < \Delta < 2|U_{\boldsymbol{K}}|$ 时费米面与第一布里渊区的交线为一圆周，其半径为 $\sqrt{\dfrac{2m\Delta}{\hbar^2}}$，(3) 当 $\Delta > 2|U_{\boldsymbol{K}}|$ 时费米球进入第二布里渊区，在布里渊区边界上交成半径为 ρ_1，ρ_2 的两个圆，这两个圆之间的面积为 $\dfrac{4\pi m}{\hbar^2}|U_{\boldsymbol{K}}|$。



(a) 自由电子费米面。(b) 近自由电子费米面

解：

(1) 当 $\Delta < 0$ 时，$E_{\boldsymbol{K}/2} - |U_{\boldsymbol{K}}| + \Delta < E_{\boldsymbol{K}/2} - |U_{\boldsymbol{K}}|$。因为 $E_{\boldsymbol{K}/2}$ 为 $\boldsymbol{K}/2$ 点自由电子的能量，此时自由电子费米球与第一布里渊区边界面相切。$E_{\boldsymbol{K}/2} - |U_{\boldsymbol{K}}|$ 是半径为 $\boldsymbol{K}/2$ 的近自由电子费米球面上电子在布里渊区边界面上属于第一布里渊区的能量。$E_{\boldsymbol{K}/2} + |U_{\boldsymbol{K}}|$ 是半径为 $\boldsymbol{K}/2$ 近自由电子费米球面上电子在布里渊区边界面上属于第二布里渊区的能量。因此当 $\Delta < 0$ 时，，近自由电子费米球的半径将小于 $\boldsymbol{K}/2$，故费米能面只在第一布里源区内。

(2) 当 $0 < \Delta < 2|U_{\boldsymbol{K}}|$ 时, $E_{\boldsymbol{K}/2} - |U_{\boldsymbol{K}}| < E_F < E_{\boldsymbol{K}/2} + |U_{\boldsymbol{K}}|$

说明费米能已大于第一布里渊区边界上的最低能量. 故费米面必然和第一布里渊区的边界面相交, 但费米能对于第二布里渊区的最低能量, 故费米面不能进入第二布里渊区。

设费米面和第一布里渊区边界的坐标为: $(\pi/a, k_y, k_z)$

则 $$\frac{\hbar^2}{2m}\left[\left(\frac{\pi}{a}\right)^2 + k_y^2 + k_z^2\right] - |U_{\boldsymbol{K}}| = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\pi}{a}\right)^2 - |U_k| + \Delta = E_F$$

$k_x^2 + k_y^2 = \dfrac{2m\Delta}{\hbar^2}$ 　故交线为一圆周，半径为 $\sqrt{\dfrac{2m\Delta}{\hbar^2}}$。

(3)第一布里渊区边界上的能隙为 $2|U_K|$。当 $\Delta > 2|U_{\boldsymbol{K}}|$ 时

$$E_F = E_{\boldsymbol{K}/2} - |U_{\boldsymbol{K}}| + \Delta > E_{\boldsymbol{K}/2} + |U_{\boldsymbol{K}}|$$

费米面进入第二布里渊区. 在布里渊区边界两侧, 费米面的截线为两个圆。

$$\frac{\hbar^2}{2m}k_1^2 - |U_{\boldsymbol{K}}| = \frac{\hbar^2}{2m}k_2^2 + |U_{\boldsymbol{K}}|, \quad \frac{\hbar^2}{2m}\left(k_1^2 - k_2^2\right) = 2|U_{\boldsymbol{K}}|,$$

$$k_1^2 = \rho_1^2 + \left(\frac{\pi}{a}\right)^2, \quad k_2^2 = \rho_2^2 + \left(\frac{\pi}{a}\right)^2$$

$$\pi\left(\rho_1^2 - \rho_2^2\right) = \pi\left(k_1^2 - k_2^2\right) = \frac{4\pi m}{\hbar^2}|U_K|$$

例题 4.12 设有二维正方晶格，晶体势场为

$$U(x,y)=-4U\cos\left(\frac{2\pi}{a}x\right)\cos\left(\frac{2\pi}{a}y\right)$$

用近自由电子近似的微扰论，近似求出布里渊区顶角$\left(\frac{\pi}{a},\frac{\pi}{a}\right)$处的能隙。

解:

$$U(x,y)=-2U\left[\cos\left(\frac{2\pi}{a}x+\frac{2\pi}{a}y\right)+\cos\left(\frac{2\pi}{a}x-\frac{2\pi}{a}y\right)\right]$$

$$=-U\left[e^{i\left(\frac{2\pi}{a},\frac{2\pi}{a}\right)(x,y)}+e^{-i\left(\frac{2\pi}{a},\frac{2\pi}{a}\right)(x,y)}+e^{i\left(\frac{2\pi}{a},-\frac{2\pi}{a}\right)(x,y)}+e^{-i\left(\frac{2\pi}{a},-\frac{2\pi}{a}\right)(x,y)}\right]$$

因此只有$\left(\frac{2\pi}{a},\frac{2\pi}{a}\right)$, $\left(\frac{2\pi}{a},-\frac{2\pi}{a}\right)$，$\left(-\frac{2\pi}{a},\frac{2\pi}{a}\right)$, $\left(-\frac{2\pi}{a},-\frac{2\pi}{a}\right)$

这四个倒格矢的傅氏展开系数为$-U$, 其余的傅氏展开系数为 0。

因为$\boldsymbol{k}=\left(\frac{\pi}{a},\frac{\pi}{a}\right)$在布里渊区顶处，自由电子能量是四重简并的，相应的四个倒格矢为：

$$\boldsymbol{K}_1=(0,0,0),\ \boldsymbol{K}_2=\left(\frac{2\pi}{a},0\right),\ \boldsymbol{K}_3=\left(0,\frac{2\pi}{a}\right),\ \boldsymbol{K}_4=\left(\frac{2\pi}{a},\frac{2\pi}{a}\right)$$

相应的傅氏展开系数为: $0,0,0,-U$。它们相应的零级能量都相等，将这四个 $\boldsymbol{K}$ 代入中心方程：

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m}(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{K})^2-E\right]C_{\boldsymbol{k}-\boldsymbol{K}}+\sum_{\boldsymbol{K}'}U_{\boldsymbol{K}'-\boldsymbol{K}}C_{\boldsymbol{k}-\boldsymbol{K}'}=0$$

得到关系 C 的线性齐次方程组：

$$\begin{cases}(E_0-E)C_{\boldsymbol{k}-\boldsymbol{K}_1}+U_{\boldsymbol{K}_2-\boldsymbol{K}_1}C_{\boldsymbol{k}-\boldsymbol{K}_2}+U_{\boldsymbol{K}_3-\boldsymbol{K}_1}C_{\boldsymbol{k}-\boldsymbol{K}_3}+U_{\boldsymbol{K}_4-\boldsymbol{K}_1}C_{\boldsymbol{k}-\boldsymbol{K}_4}=0\\ U_{\boldsymbol{K}_1-\boldsymbol{K}_2}C_{\boldsymbol{k}-\boldsymbol{K}_1}+(E_0-E)C_{\boldsymbol{k}-\boldsymbol{K}_2}+U_{\boldsymbol{K}_3-\boldsymbol{K}_2}C_{\boldsymbol{k}-\boldsymbol{K}_3}+U_{\boldsymbol{K}_4-\boldsymbol{K}_2}C_{k-K_4}=0\\ U_{K_1-K_3}C_{k-K_1}+U_{K_2-K_3}C_{k-K_2}+(E_0-E)C_{k-K_3}+U_{K_4-K_3}C_{k-K_4}=0\\ U_{K_1-K_4}C_{k-K_1}+U_{K_2-K_4}C_{k-K_2}+U_{K_3-K_4}C_{k-K_3}+(E_0-E)C_{k-K_4}=0\end{cases}$$

久期方程为

$$\begin{vmatrix}E_0-E & U_{K_2-K_1} & U_{K_3-K_1} & U_{K_4-K_1}\\ U_{K_1-K_3} & E_0-E & U_{K_3-K_2} & U_{K_4-K_3}\\ U_{K_1-K_3} & U_{K_2-K_3} & E_0-E & U_{K_4-K_3}\\ U_{K_1-K_4} & U_{K_2-K_4} & U_{K_3-K_4} & E_0-E\end{vmatrix}=0,\quad \begin{vmatrix}E_0-E & 0 & 0 & -U\\ 0 & E_0-E & -U & 0\\ 0 & -U & E_0-E & 0\\ -U & 0 & 0 & E_0-E\end{vmatrix}=0$$

$(E_0-E)^4-U^4=0$，E 的四个根为：E_0+U，E_0+U，E_0-U，E_0-U

因此能隙为 $2U$。

习题

4.1 根据$k=\pm\frac{\pi}{a}$状态简并微扰结果，求出与 E_+、E_-对应的本征态波函数ψ_+、ψ_-。说明它们都代表驻波，并比较两个电子云分布（即$|\psi|^2$），说明能隙的来源。假设（$V_n=V_n^*$）。

4.3 电子周期场的势能函数为

$$V(x)=\begin{cases}\frac{1}{2}m\omega^2[b^2-(x-na)^2], & \text{当 } na-b\le x\le na+b\\ 0\quad, & \text{当 } (n-1)a+b\le x\le na-b\end{cases}$$

其中$a=4b$，ω为常数

（1）试画出此势能曲线，并求其平均值。

（2）用近自由电子近似模型求出晶体的第一个及第二个带隙宽度。

4.12 设有二维正方晶格，晶体势场为

$$U(x,y)=-4U\cos\left(\frac{2\pi}{a}x\right)\cos\left(\frac{2\pi}{a}y\right)$$

用近自由电子近似的微扰论，近似求出布里渊区顶角$\left(\frac{\pi}{a},\frac{\pi}{a}\right)$处的能隙。

19.1 如果费米面在一布里渊区边界相截成两个圆周，其半径差为Δk_0，如果Δk_0很小，以$\hbar^2/2m=1$为单位，证明：(1) $\Delta k_0=V_G/k_0$，其中k_0为小圆半径，V_G为晶体周期势场在此布里渊区边界的傅里叶分量。(2) 以k_0和$k_0+\Delta k_0$为半径的圆环面积为$2\pi V_G$。

第二十讲：紧束缚近似

紧束缚近似的出发点

电子在一个原子附近时，将主要受到该原子场的作用，把其它原子场的作用看成是微扰作用，由此可以得到电子的原子能级与晶体中能带之间的相互联系。

紧束缚近似的模型和微扰计算

如果完全不考虑原子之间的相互影响，在某格点 $\boldsymbol{R}_m = m_1\boldsymbol{a}_1+m_2\boldsymbol{a}_2+m_3\boldsymbol{a}_3$ 附近的电子将以原子束缚态$\varphi_i(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_m)$的形式环绕点 $\boldsymbol{R}_m$ 运动，假定是简单晶格，每个原胞中只有一个原子。φ_i 表示孤立原子的波动方程的本征态

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V\left(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_m\right)\right]\varphi_i\left(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_m\right)=\varepsilon_i\varphi_i\left(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_m\right) \tag{4-49}$$

$V(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_m)$为 $\boldsymbol{R}_m$ 格点的原子势场，ε_i 为某原子能级。在紧束缚近似中，这些看作微扰的零级近似。晶体中电子运动的波动方程为

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+U\left(\boldsymbol{r}\right)\right]\psi\left(\boldsymbol{r}\right)=E\psi\left(\boldsymbol{r}\right)$$

$U(\boldsymbol{r})$为周期性势场，它是各格点原子势场之和。 $U(\boldsymbol{r})- V(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_m)$看成微扰。

原子轨道线形组合 LCAO

环绕不同的 N 个格点，将有 N 个类似的波函数，它们具有相同的能量ε_i，也就是说是 N 重简并。这实际上是把原子间相互影响看作微扰的简并微扰方法，微扰以后的状态是 N 个简并态的线形组合，即用原子轨道$\varphi_i(r-R_m)$的线形组合来构成晶体中电子共有化运动的轨道 $\psi(r)$ ，因而也称为原子轨道线形组合 LCAO。晶体中电子共有化运动的波函数为

$$\psi\left(r\right)=\sum_m a_m\varphi\left(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_m\right) \tag{4-50}$$

代入波动方程(4-49)得到

$$\sum_m a_m\left[\varepsilon_i+U\left(\boldsymbol{r}\right)-V\left(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_m\right)\right]\varphi_i\left(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_m\right)=E\sum_m a_m\varphi_i\left(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_m\right) \tag{4-51}$$

当原子间距比原子轨道半径大时，不同格点的φ_i重叠很小，将近似认为

$$\int\varphi_i^*\left(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_n\right)\varphi_i\left(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_m\right)d\boldsymbol{r}=\delta_{mn} \tag{4-52}$$

以 $\varphi_i^*\left(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_n\right)$ 左乘波动方程式(4-51)并积分就得到

$$\sum_m a_m\left\{\varepsilon_i\delta_{mn}+\int\varphi_i^*\left(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_n\right)\left[U\left(\boldsymbol{r}\right)-V\left(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_m\right)\right]\varphi_i\left(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_m\right)d\boldsymbol{r}\right\}=Ea_n \tag{4-53}$$

化简得

$$\sum_m a_m\int\varphi_i^*\left(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_n\right)\left[U\left(\boldsymbol{r}\right)-V\left(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_m\right)\right]\varphi_i\left(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_m\right)d\boldsymbol{r}=\left(E-\varepsilon_i\right)a_n \tag{4-53}$$

注意 $\varphi_i^*\left(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_n\right)$ 实际上有 N 种可能的选取办法，上式实际上是 N 个联立方程中的一个典型方程。 先考虑上式中的积分，改变变量$\xi = \boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_m$，同时考虑到 $U(\boldsymbol{r})$为周期函数，上式中的积

分可以表示为：

$$\int \varphi_i^*\left[\xi-\left(\boldsymbol{R}_n-\boldsymbol{R}_m\right)\right]\left[U(\xi)-V(\xi)\right]\varphi_i(\xi)d\xi=-J\left(\boldsymbol{R}_n-\boldsymbol{R}_m\right) \tag{4-54}$$

表明积分只决定于相对位置 $\boldsymbol{R}_n$–$\boldsymbol{R}_m$，因此引入符号 $J(\boldsymbol{R}_n-\boldsymbol{R}_m)$，引入负号的原因是, $U(\xi)-V(\xi)$ 就是周期场减去在原点的原子势场，这个场仍然为负值。

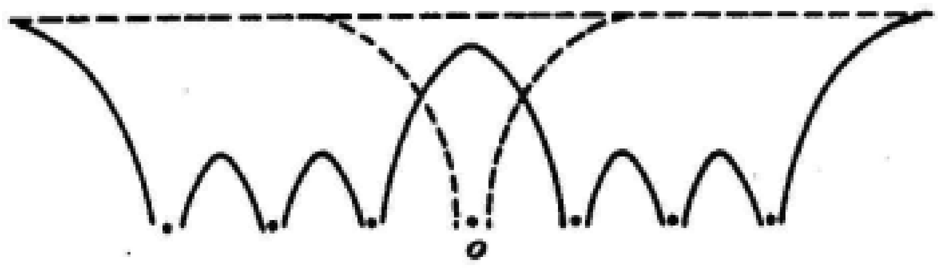


图 4－23　U(ξ)－V(ξ)示意图

将 (4-54) 式代人 (4-53) 式得到

$$-\sum_m a_m J\left(\boldsymbol{R}_n-\boldsymbol{R}_m\right)=\left(E-\varepsilon_i\right)a_n \tag{4-55}$$

这是以 a_m 为未知数的齐次线性方程组，由于(4-53)方程组中系数只有 $\boldsymbol{R}_n$–$\boldsymbol{R}_m$ 决定，方程有下列简单形式的解

$$a_m=Ce^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_m} \tag{4-56}$$

其中 C 为归一化因子，$\boldsymbol{k}$ 为任意常数矢量，代入上式得到

$$E-\varepsilon_i=-\sum_m J\left(\boldsymbol{R}_n-\boldsymbol{R}_m\right)e^{i\boldsymbol{k}\cdot\left(\boldsymbol{R}_m-\boldsymbol{R}_n\right)}=-\sum_s J\left(\boldsymbol{R}_s\right)e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_s}$$

其中 $\boldsymbol{R}_s=\boldsymbol{R}_n-\boldsymbol{R}_m$，注意上式右方不依赖于 m 或 n，说明对于(4-56)形式的解，所有联立方程都化为同一条件，它实际上确定了上述解对应的本征值 E。

总结以上，对一个确定的 $\boldsymbol{k}$ 值，得到周期场中运动的解

$$\psi_{\boldsymbol{k}}(r)=N^{-1/2}\sum_m e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_m}\varphi\left(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_m\right) \tag{4-57}$$

N 为原胞总数。本征值为

$$E(\boldsymbol{k})=\varepsilon_i-\sum_s J\left(\boldsymbol{R}_s\right)e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_s} \tag{4-58}$$

波函数具有布洛赫函数的性质

不难证明这个波函数具有布洛赫函数的性质。本征函数可以改写为

$$\psi_{\boldsymbol{k}}(r)=N^{-1/2}e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}\sum_m e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\left(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_m\right)}\varphi\left(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_m\right)$$

括号内如果 $\boldsymbol{r}$ 增加 $\boldsymbol{R}_n$，可以直接并入 $\boldsymbol{R}_m$，由于求和遍及所有的格点，结果并不改变连加式的值。表明括号内是一周期函数。矢量 $\boldsymbol{k}$ 为简约波矢，它的取值应限制在简约布里渊区，考虑到周期性边界条件有

$$\boldsymbol{k}=\frac{l_1}{N_1}\boldsymbol{b}_1+\frac{l_2}{N_2}\boldsymbol{b}_2+\frac{l_3}{N_3}\boldsymbol{b}_3$$

共有 N 个如(4-57)形式的本征函数。正如一般微扰计算的结果一样，它们和 N 个原子波函数

之间存在么正变换的关系。

$$\begin{pmatrix}\psi_{k_1}\\ \psi_{k_2}\\ \vdots\\ \psi_{k_N}\end{pmatrix}=\frac{1}{\sqrt{N}}\begin{pmatrix}e^{ik_1\cdot R_1} & e^{ik_1\cdot R_2} & \cdots & e^{ik_1\cdot R_N}\\ e^{ik_2\cdot R_1} & e^{ik_1\cdot R_2} & \cdots & e^{ik_2\cdot R_N}\\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots\\ e^{ik_N\cdot R_1} & e^{ik_N\cdot R_2} & \cdots & e^{ik_N\cdot R_N}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\varphi_i(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_1)\\ \varphi_i(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_2)\\ \vdots\\ \varphi_i(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_N)\end{pmatrix}$$

与一般简并微扰一样，相当于进行了表象变换。由$\left|\varphi_i(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_m)\right|$表象变为$\left|\psi_k\right|$表象。在新的表象$\{\psi_k\}$中哈密顿矩阵是对角化的。

由本征值的表达式可知，每一个 $\boldsymbol{k}$ 对应一个能量本征值，即一个能级，对应于 N 个 $\boldsymbol{k}$ 值，$E(\boldsymbol{k})$将形成一准连续的能带，因此形成固体时，原子态将形成一相应的能带。

$E(k)$表达式的简化

通常 $E(\boldsymbol{k})$表达式可以简化 ，考查其中的

$$-J(\boldsymbol{R}_s)=\int\varphi_i^*(\xi-\boldsymbol{R}_s)\left[U(\xi)-V(\xi)\right]\varphi_i(\xi)d\xi \tag{4-59}$$

$\varphi_i^*(\xi-\boldsymbol{R}_s)$和$\varphi_i(\xi)$表示相距为 $\boldsymbol{R}_s$ 的两格点上的波函数，显然积分只有有一定相互重叠时才不为零。重叠最完全的是 $\boldsymbol{R}_s$=0，用 J_0 表示，

$$J_0=-\int\left|\varphi_i(\xi)\right|^2\left[U(\xi)-V(\xi)\right]d\xi$$

其次是 $\boldsymbol{R}_s$ 为不同格点之间的格矢量，一般只保留到近邻项，略去所有其他项。则能量本征值为

$$E(\boldsymbol{k})=\varepsilon_i-J_0-\sum_{\boldsymbol{R}_s=\text{近邻}}J(\boldsymbol{R}_s)e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_s} \tag{4-60}$$

例题 20.1 讨论简单立方简单晶体中由原子 s 态$\varphi_i(\boldsymbol{r})$形成的能带。

解：s 态波函数是球对称的，在各个方向重叠积分相同，因此 $J(\boldsymbol{R}_s)$有相同的值 J_1。s 态波函数为偶宇称，即$\varphi_s(-\boldsymbol{r})=\ \varphi_s(\boldsymbol{r})$，在近邻重叠积分中，波函数的贡献为正，所以 $J_1>0$。简单立方晶格每个原子的最近邻原子有 6 个：

$(a, 0, 0)$, $(0, a, 0)$, $(0, 0, a)$

$(-a, 0, 0)$, $(0, -a, 0)$, $(0, 0, -a)$

把近邻格式代入(4-60)，就得到 s 态形成能带后的能量本征值为：

$$E(\boldsymbol{k})=\varepsilon-J_0-2J_1\left(\cos k_xa+\cos k_ya+\cos k_za\right) \tag{4-62}$$

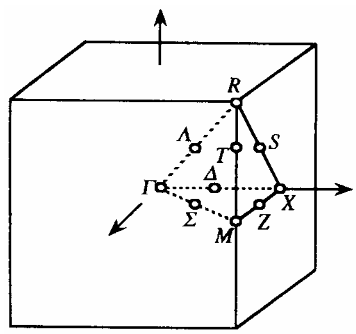


图 4-24 简单立方晶格的第一布里渊区

在简单立方的第一布里渊区中高对称点 Γ、X、R、M 的坐标分别为：$(0,0,0)$、$(0,1/2,0)$、$(1/2,1/2,1/2)$、$(0,1/2,1/2)$。Δ、Λ、Σ、Z、S、T 分别是线段 ΓX、ΓR、ΓM、XM、RX 和 RM 上的点。在第一布里渊区的 Γ 点、X 点和 R 点的能量分别为：$\varepsilon_s-J_0-6J_1$，$\varepsilon_s-J_0-2J_1$ 和 $\varepsilon_s-J_0+6J_1$。因为 $J_1>0$，Γ 点和 R 点分别对应带底和带顶，因此能带宽度为 $12J_1$，J_1 的大小主要决定于最近邻原子波函数的相互重叠，重叠愈多，形成的能带愈宽。外层价电子波函数交叠程度大，形成的能带宽，内层电子波函数交叠程度小，能带比较窄。

例题 20.2 讨论简单立方简单晶体中由原子 p 态形成的能带。

解：原子 p 态是三重简并的，原子的三个 p 轨道可以写成

$$\varphi_{p_x}=xf(r),\ \varphi_{p_y}=yf(r),\ \varphi_{p_z}=zf(r)$$

根据简单立方晶格的对称性可以证明这三个 p 轨道各自形成一个能带，其波函数为各自原子轨道的布洛赫和

$$\psi_{\boldsymbol{k}}^{p_x}=C\sum_n e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_n}\varphi_{p_x}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_n)$$

$$\psi_{\boldsymbol{k}}^{p_y}=C\sum_n e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_n}\varphi_{p_y}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_n)$$

$$\psi_{\boldsymbol{k}}^{p_z}=C\sum_n e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_n}\varphi_{p_z}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_n)$$

各自能带的能量本征值仍可以用 (4-60) 式表示，只是近邻重叠积分 $J(\boldsymbol{R}_s)$ 是不完全相同的。以 φ_{p_x} 为例，电子云主要集中在 x 轴方向，六个近邻的重叠积分中，沿 x 轴的 $(a,0,0)$ 与 $(-a,0,0)$ 重叠积分大，用 J_1 表示；其它四个相等的近邻重叠积分小，用 J_2 表示，所以能量本征值为

$$E_{\boldsymbol{k}}^{p_x}=\varepsilon_p-J_0-2J_1\cos k_x a-2J_2\left(\cos k_y a+\cos k_z a\right) \tag{4-63}$$

同理可得

$$E_{\boldsymbol{k}}^{p_y}=\varepsilon_p-J_0-2J_1\cos k_y a-2J_2\left(\cos k_x a+\cos k_z a\right) \tag{4-64}$$

$$E_{\boldsymbol{k}}^{p_z}=\varepsilon_p-J_0-2J_1\cos k_z a-2J_2\left(\cos k_x a+\cos k_y a\right) \tag{4-65}$$

注意到原子 p 轨道具有奇宇称，以 φ_{p_x} 为例，x 点与 $-x$ 点波函数是异号的，沿 x 轴的重叠积分 $J_1<0$，沿 y 轴、z 轴的重叠积分 $J_2>0$。对于 φ_{p_x} 和 φ_{p_x} 也有相对应的结果。

原子能级与能带的对应

1．上面讨论的是最简单的情况，一个原子能级对应一个能带，原子的各不同能级，在固体中将产生一系列相应的能带。图 4-28 中示意地表示了能级与能带的对应。在图中特别表示出，愈低的能带愈窄，愈高的能带愈宽。这是由于能量最低的带对应于最内层的电子，它们的电子轨道很小，在不同原子间很少相互重叠，因此能带较窄。能量较高的外层电子轨道，在不同原子间将有较多的重叠，从而形成较宽的能带。在这种简单情况下，原子能级与能带之间有简单的对应关系，这时相应的的能带可以称为 ns 带、np 带、nd 带、· · ·等。由于 p 态是三重简并的，对应的三个能带是相互交叠的，d 态、· · ·也有类似的情况。

2. 有时，原子能级与能带之间并不存在上述简单的一一对应关系。在形成晶体的过程中不同原子态之间有可能相互混合。在上面的讨论中，只考虑了不同格点、相同原子态之间的相互作用，而略去了不同原子态之间的相互作用，这是一种近似，近似成立的条件是要求微扰作用远小于原子能级之间的能量差。通常可以用能带宽度反映微扰作用的大小。对于内层电子，能带宽度较小，能级与能带之间有简单地一一对应；外层电子能带较宽，能级与能带之间的对应变得比较复杂。这时可以认为主要是由几个能级相近的原子态相互组合而形成的能带，而略去了其它较多原子态的影响。例如只计入同一主量子数中的 s 态与 p 态之间的相互作用，而略去其它主量子数原子态的影响。先把各原子态组成布洛赫和：

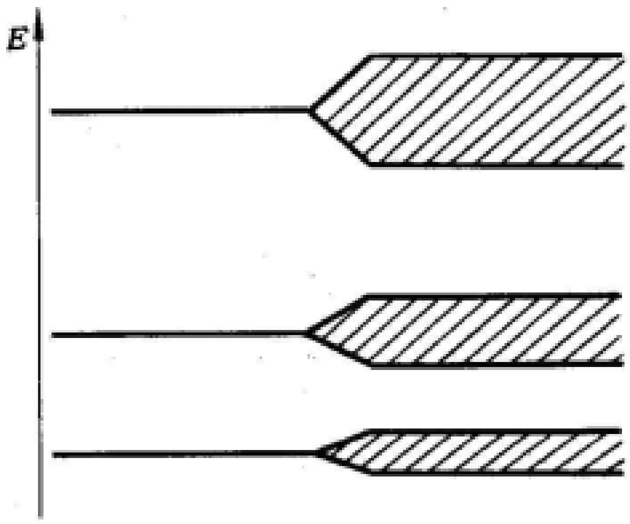


图 4－28　原子能级与能带之间的对应

$$\psi_{\boldsymbol{k}}^{s}(\boldsymbol{r})=\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{m}e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_m}\varphi_{s}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_m)$$
$$\psi_{\boldsymbol{k}}^{p_x}(\boldsymbol{r})=\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{m}e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_m}\varphi_{p_x}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_m)$$
$$\psi_{\boldsymbol{k}}^{p_y}(\boldsymbol{r})=\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{m}e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_m}\varphi_{p_y}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_m)$$
$$\psi_{\boldsymbol{k}}^{p_z}(\boldsymbol{r})=\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{m}e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_m}\varphi_{p_z}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_m)$$

而取能带中的电子态为这四个布洛赫和的线形组合

$$\psi_k=a_{1k}\psi_k^s+a_{2k}\psi_k^{p_x}+a_{3k}\psi_k^{p_y}+a_{4k}\psi_k^{p_z}$$

代入波动方程，解出组合系数和能量本征值。图 4-29 中示意的给出了简单立方晶格，s 带与 p 带之间相互作用的结果。图中虚线表示没有计入相互作用，能带发生了明显的交叠；实线表示计入相互作用以后的结果，可以看出能级间的“排除作用”，这时最下面的能带既有 s 能级也有 p 能级的成分。

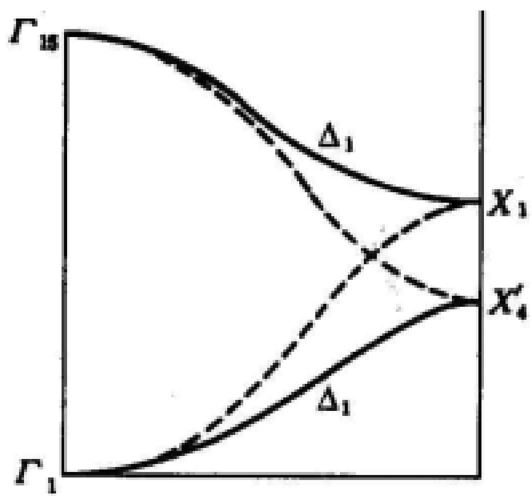


图 4－29　s 能带与 p 能带的交叠

3. 如果是复式晶格，每个单胞中有 l 个原子，原子的位置坐标为

$$\boldsymbol{R}_m+\boldsymbol{r}_\alpha=m_1\boldsymbol{a}_1+m_2\boldsymbol{a}_2+m_3\boldsymbol{a}_3+\boldsymbol{r}_\alpha,\ \alpha=1,2,\cdots,l$$

$\boldsymbol{r}_\alpha$ 表示单胞中不同原子之间的相对位移，有布洛赫和

$$\psi_{\boldsymbol{k}}^{\alpha,i}(\boldsymbol{r})=\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_m e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_m}\varphi_i(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_m-\boldsymbol{r}_\alpha)$$

其中 α 表示不同的分格子，i 表示不同的原子轨道。将能带中的电子运动的波函数看成这些布洛赫和的线性组合。也可以认为单胞中各原子之间先形成分子轨道，再以分子轨道为基组成布洛赫和，而认为能带与分子轨道之间有相互对应的关系。

例题 20.3 讨论金刚石结构 Si 的能带。

解： 金刚石结构 Si 每个单胞有四个原子 A 位和 B 位，它们的相对位移为 $\tau=\frac{1}{4}(a,a,a)$。若将坐标原点选在 A 格子的格点上则，

$$\boldsymbol{r}_A=0 \qquad\qquad \boldsymbol{r}_B=\tau$$

对于 Si，$3s$ 和 $3p$ 轨道是要相互杂化的，所以至少需要八个布洛赫和：

$$\psi_{\boldsymbol{k}}^{As}(\boldsymbol{r})=\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_m e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_m}\varphi_s(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_m)$$

$$\psi_{\boldsymbol{k}}^{Ap_x}(\boldsymbol{r})=\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_m e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_m}\varphi_{p_x}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_m)$$

$$\psi_{\boldsymbol{k}}^{Ap_y}(\boldsymbol{r})=\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_m e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_m}\varphi_{p_y}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_m)$$

$$\psi_{\boldsymbol{k}}^{Ap_z}(\boldsymbol{r})=\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_m e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_m}\varphi_{p_z}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_m)$$

$$\psi_{\boldsymbol{k}}^{Bs}(\boldsymbol{r})=\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_m e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_m}\varphi_s(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_m-\tau)$$

$$\psi_{\boldsymbol{k}}^{Bp_x}(\boldsymbol{r})=\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_m e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_m}\varphi_{p_x}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_m-\tau)$$

$$\psi_{\boldsymbol{k}}^{Bp_y}(\boldsymbol{r})=\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_m e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_m}\varphi_{p_y}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_m-\tau)$$

$$\psi_{\boldsymbol{k}}^{Bp_z}(\boldsymbol{r})=\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_m e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_m}\varphi_{p_z}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_m-\tau)$$

按照 LCAO 近似，Si 的价带和导带可以看成上述八个布洛赫和的线性组合。这八个布洛赫和形成八个能带，能量较高的四个能带交叠在一起形成导带，能量较低的四个能带交叠在一起形成价带。

也可以取另外一种看法，金刚石结构中的 Si 原子间形成四个 sp^3 杂化轨道

$$\varphi_{h1}=\frac{1}{2}\left(\varphi_s+\varphi_{p_x}+\varphi_{p_y}+\varphi_{p_z}\right)$$

$$\varphi_{h2}=\frac{1}{2}\left(\varphi_s+\varphi_{p_x}-\varphi_{p_y}-\varphi_{p_z}\right)$$

$$\varphi_{h3}=\frac{1}{2}\left(\varphi_s-\varphi_{p_x}+\varphi_{p_y}-\varphi_{p_z}\right)$$

$$\varphi_{h4}=\frac{1}{2}\left(\varphi_s-\varphi_{p_x}-\varphi_{p_y}+\varphi_{p_z}\right)$$

近邻原子的杂化轨道之间形成成键态和反键态，

成键态： $\varphi_B^i=\left[2(1+s)\right]^{-\frac{1}{2}}\left[\varphi_{hi}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_m)+\varphi_{hi}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_m-\tau)\right] \quad (i=1,2,3,4)$

反键态： $\varphi_A^i=\left[2(1-s)\right]^{-\frac{1}{2}}\left[\varphi_{hi}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_m)-\varphi_{hi}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_m-\tau)\right] \quad (i=1,2,3,4)$

以成键态和反键态为基础组成布洛赫和，形成能带，而认为能带与成键态和反键态之间有简单的对应关系，这种近似称为键轨道近似。图 4-30 中示意地画出了这种对应关系。成键态对应的四个能带是交叠在一起的，就是 Si 晶体的价带，反键态对应的四个能带是交叠在一起的，构成 Si 晶体中的导带。

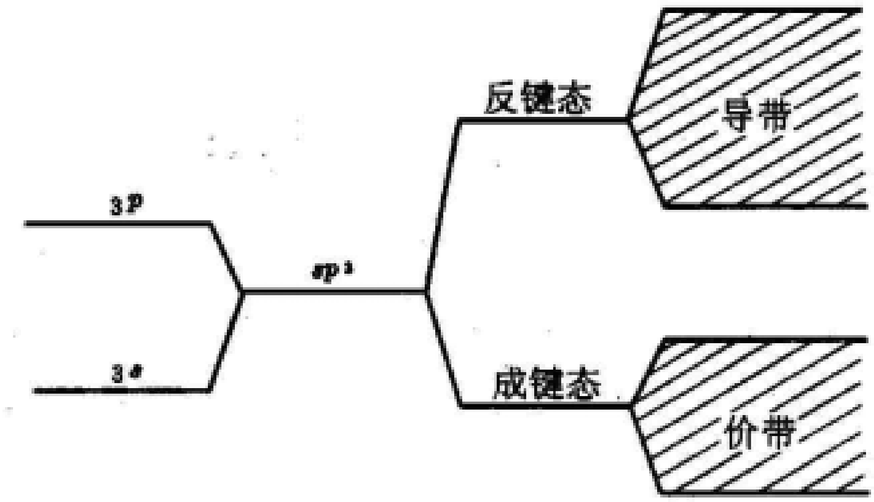


图 4－30　硅能带中成键态与价带及键态与导带之间的对应

习题

4.4 用紧束缚近似求出体心立方和面心立方晶体 s 态原子能级相对应的能带 $E^S(\boldsymbol{k})$ 函数。求相应的能带宽度。

4.7 有一一维单原子链，原子间距为 a，总长度为 Na。(1) 用紧束缚近似方法求出与原子 s 态能级相对应的能带 $E^S(k)$ 函数；(2) 求出能态密度函数的表达式；(3)如果每个原子 s 态上只有一个电子，求 $T=0$ K 时的费米能级及费米能级上的能态密度。

4.13 证明面心立方晶体的 s 带紧束缚近似下的 $E^S(\boldsymbol{k})$ 函数，在沿布里渊区几个主对称轴方向，可以约化成以下形式：

(1) 沿ΓX ($k_y=k_z=0, k_x=\mu\frac{2\pi}{a}, 0\le\mu\le1$) $E=\varepsilon_s-\beta-4\gamma(1+2\cos\mu\pi)$，

(2) 沿ΓL ($k_x=k_z=k_y=\mu\frac{2\pi}{a}$, $0\le\mu\le\frac{1}{2}$) $E=\varepsilon_s-\beta-12\gamma\cos^2\mu\pi$ ，

(3) 沿ΓK ($k_z=0, k_x=k_y=\mu\frac{2\pi}{a}, 0\le\mu\le\frac{3}{4}$) $E=\varepsilon_s-\beta-4\gamma(\cos^2\mu\pi+2\cos\mu\pi)$，

(4) 沿ΓW ($k_z=0, k_x=\mu\frac{2\pi}{a}, k_y=\mu\frac{\pi}{a}$ $0\le\mu\le1$),

$$E=\varepsilon_s-\beta-4\gamma\left(\cos\mu\pi\cos\frac{1}{2}\mu\pi+\cos\mu\pi-\cos\frac{1}{2}\mu\pi\right)$$

20.1 应用紧束缚近似，推导二维正方晶体 s 态电子形成的能带 $E^S(\boldsymbol{k})$，求其能带宽度，证明能量等于 $\varepsilon_s-\alpha$ 的等能线为一正方形。

第二十二讲：布洛赫电子的准经典运动

波包和电子速度

经典的粒子有确定的坐标和动量，这在量子力学中是不可能的，晶体中布洛赫电子的运动由波包来描述。所谓波包由空间分布在 $\boldsymbol{r}_0$ 附近的$\Delta\boldsymbol{r}$ 范围内，波矢取值在 $\boldsymbol{k}_0$ 附近的$\Delta\boldsymbol{k}$ 范围内的布洛赫电子态组成，$\Delta\boldsymbol{r}$ $\Delta\boldsymbol{k}$ 必须满足不确定关系。一般$\Delta\boldsymbol{k}$ 必须小于第一布里渊区的线度，这样$\Delta\boldsymbol{r}$ 必须远大于晶体原胞的线度，只能在这个线度内，布洛赫电子可以看作经典粒子。例如在输运问题中，只有当平均自由程远大于原胞尺度时，才能将布洛赫电子作为经典粒子处理。

在晶体中，用布洛赫波函数组成波包，由于波包包含能量不同的本征态，必须考虑到时间因子，把布洛赫波写成

$$\psi_{\boldsymbol{k}'}(\boldsymbol{r},t)=e^{i\left[\boldsymbol{k}'\cdot\boldsymbol{r}-\frac{E(\boldsymbol{k}')}{\hbar}t\right]}u_{\boldsymbol{k}'}(\boldsymbol{r}) \tag{5-1}$$

其中 $u_{\boldsymbol{k}'}(\boldsymbol{r})$ 为周期函数。把与 $\boldsymbol{k}_0$ 相邻近的各 $\boldsymbol{k}'$状态叠加起来就可以组成与量子态 $\boldsymbol{k}_0$ 相对应的波包。为了得到较稳定的波包，$\boldsymbol{k}'$必须很接近 $\boldsymbol{k}_0$，如果把 $\boldsymbol{k}'$写成

$$\boldsymbol{k}'=\boldsymbol{k}_0+\boldsymbol{k}$$

则 $\boldsymbol{k}$ 必须很小，(5-1)式中的 $E(\boldsymbol{k}')$按 $\boldsymbol{k}$ 展开可以保留到线性项，

$$E(\boldsymbol{k}')\cong E(\boldsymbol{k}_0)+\boldsymbol{k}\cdot(\nabla_{\boldsymbol{k}}E)_{\boldsymbol{k}_0} \tag{5-2}$$

组成波包时将限制在下列范围内

$$-\frac{\Delta}{2}\le\begin{Bmatrix}k_x\\k_y\\k_z\end{Bmatrix}\le\frac{\Delta}{2}$$

这样根据(5-1)、(5-2)式，可以写出下列波包函数

$$\begin{aligned}\psi(\boldsymbol{r},t)&=\int_{-\Delta/2}^{\Delta/2}dk_x\int_{-\Delta/2}^{\Delta/2}dk_y\int_{-\Delta/2}^{\Delta/2}dk_z\psi_{\boldsymbol{k}_0+\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r},t)\\&\cong e^{i\left[\boldsymbol{k}_0\cdot\boldsymbol{r}-\frac{E(\boldsymbol{k}_0)}{\hbar}t\right]}u_{\boldsymbol{k}_0}(\boldsymbol{r})\int_{-\Delta/2}^{\Delta/2}dk_x\int_{-\Delta/2}^{\Delta/2}dk_y\int_{-\Delta/2}^{\Delta/2}dk_z e^{i\boldsymbol{k}\cdot\left[\boldsymbol{r}-\frac{\nabla_{\boldsymbol{k}}E(\boldsymbol{k})|_{\boldsymbol{k}_0}}{\hbar}t\right]}\end{aligned} \tag{5-3}$$

在上式中忽略了 $u_{\boldsymbol{k}'}(\boldsymbol{r})$ 随 $\boldsymbol{k}$ 的变化，把它写成 $u_{\boldsymbol{k}_0}(\boldsymbol{r})$ 提到积分号之外。以一维情况为例：

$$\psi(x,t)=\int_{-\Delta/2}^{\Delta/2}u_{k'}(x)e^{ik\left[x-\frac{\nabla_kE(k)|_{k_0}}{\hbar}t\right]}dk\approx u_{k_0}(x)e^{ik_0\left[x-\frac{\nabla_kE(k)|_{k_0}}{\hbar}t\right]}\int_{-\Delta/2}^{\Delta/2}e^{ik\left[x-\frac{\nabla_kE(k)|_{k_0}}{\hbar}t\right]}dk$$

积分可得：

$$\psi(x,t)=u_{k_0}(x)e^{ik_0\left(x-\frac{\nabla_kE(k)}{\hbar}t\right)}\frac{\sin\frac{\Delta}{2}\left[x-\frac{\nabla_kE(k)|_{k_0}}{\hbar}t\right]}{\frac{1}{2i}\left[x-\frac{\nabla_kE(k)|_{k_0}}{\hbar}t\right]}$$

相应的几率分布为：

$$|\psi(x,t)|^2=|u_{k_0}(x)|^2\left\{\frac{\sin\frac{\Delta}{2}\left[x-\frac{1}{\hbar}\left(\frac{\partial E}{\partial k_x}\right)_{k_0}t\right]}{\frac{\Delta}{2}\left[x-\frac{1}{\hbar}\left(\frac{\partial E}{\partial k_x}\right)_{k_0}t\right]}\right\}^2\Delta^2=|u_{k_0}(x)|^2\left|\frac{\sin\Delta X}{\Delta X}\right|^2\Delta^2$$

对于三维情况，

$$\left|\psi(x,t)\right|^2 = \left|u_{k_0}(\boldsymbol{r})\right|^2 \left|\frac{\sin \Delta X}{\Delta X}\right|^2 \left|\frac{\sin \Delta Y}{\Delta Y}\right|^2 \left|\frac{\sin \Delta Z}{\Delta Z}\right|^2 \Delta^6 \tag{5-4}$$

其中

$$\begin{cases} X = \dfrac{1}{2}\left[x - \dfrac{1}{\hbar}\left(\dfrac{\partial E}{\partial k_x}\right)_{k_0} t\right] \\ Y = \dfrac{1}{2}\left[y - \dfrac{1}{\hbar}\left(\dfrac{\partial E}{\partial k_y}\right)_{k_0} t\right] \\ Z = \dfrac{1}{2}\left[z - \dfrac{1}{\hbar}\left(\dfrac{\partial E}{\partial k_z}\right)_{k_0} t\right] \end{cases} \tag{5-5}$$

$\left|\dfrac{\sin \Delta X}{\Delta X}\right|^2$ 等具有如图 5-1 所示的形式，说明波函数主要集中在线度为 $\dfrac{1}{\Delta}$ 的范围内，中心在 $X = Y = Z = 0$，即波包的中心位置在

$$\boldsymbol{r}_0 = \frac{1}{\hbar}(\nabla_{\boldsymbol{k}} E)_{\boldsymbol{k}_0} t \tag{5-6}$$

上式表明若把波包看成一个准粒子，则该粒子的速度为

$$\boldsymbol{\upsilon}_{\boldsymbol{k}_0} = \frac{1}{\hbar}(\nabla_{\boldsymbol{k}} E)_{\boldsymbol{k}_0} \tag{5-7}$$

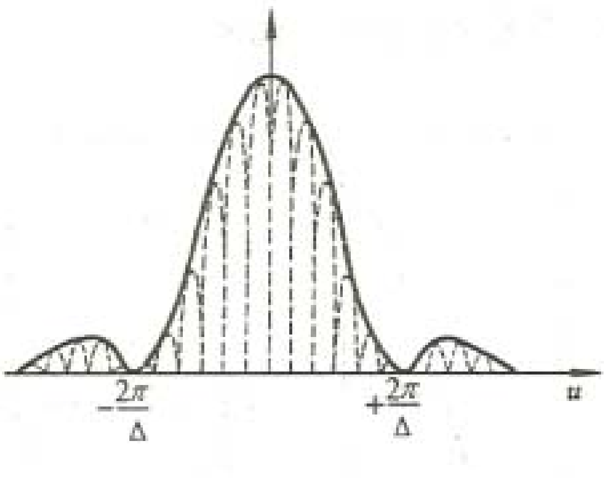


图 5-1 波包

作为一个简单的例子，考查一下一维能带的 $E(k)$图，如图 5-2 中(a)所示，在能带顶和能带底，$E(k)$为极值，斜率 $dE/dk = 0$，所以在能带顶和能带底电子速度为零。而在 $d^2E/dk^2 = 0$ 处，速度的数值最大，如图 5-2(b)所示，这种情况和自由粒子总是随能量增加而单调增加是显然不同的。

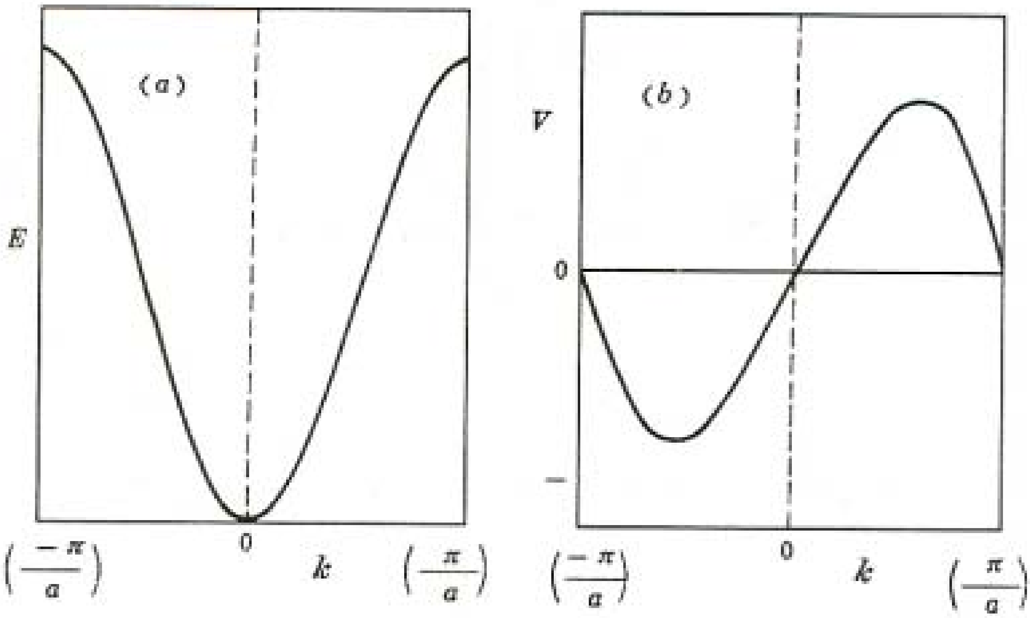


图 5－2　一维周期场中运动的电子的速度

在外力作用下状态的变化和准动量

布洛赫电子在外力 $\boldsymbol{F}$ 的作用下，在 dt 时间内，布洛赫电子能量 $E(\boldsymbol{k})$的改变，应该等于外力所作的功：

$$\boldsymbol{F}\cdot\boldsymbol{\upsilon}_{k}dt$$

由于电子能量 $E(\boldsymbol{k})$决定于状态 $\boldsymbol{k}$，这说明在外力作用下，状态 $\boldsymbol{k}$ 必须有相应的变化 $d\boldsymbol{k}$，根据功能原理得

$$d\boldsymbol{k}\cdot\nabla_{k}E=\boldsymbol{F}\cdot\boldsymbol{\upsilon}_{k}dt$$

代入布洛赫电子速度的表达式得：

$$\left(\hbar\frac{d\boldsymbol{k}}{dt}-\boldsymbol{F}\right)\cdot\boldsymbol{\upsilon}_{k}=0$$

在平行于布洛赫电子速度的方向上：

$$\frac{d}{dt}(\hbar\boldsymbol{k})=\boldsymbol{F} \tag{5-8}$$

当外力与速度垂直时，外力不作功，电子的能量不改变，电子在等能面上运动，显然不能再用功能原理来讨论电子状态的变化。但是可以证明，在垂直速度的方向上式也成立。(5-8)是有外力作用时电子运动状态变化的基本公式，和牛顿定律具有相似的形式，其中 $\hbar\boldsymbol{k}$ 取代了经典力学中的动量，常称为准动量。但是，布洛赫波不对应于动量的本征态，$\hbar\boldsymbol{k}$ 不等于动量算符的平均值。

加速度和有效质量

$$\begin{cases} \boldsymbol{\upsilon} = \dfrac{1}{\hbar} \nabla_{\boldsymbol{k}} E(\boldsymbol{k}) \\ \dfrac{\hbar d\boldsymbol{k}}{dt} = \boldsymbol{F} \end{cases}$$

这两个公式是晶体中电子准经典运动的基本关系式。从这两个基本关系式出发可以直接写出外力作用下加速度公式。因为外力作用引起 k 随时间的变化，从而引起速度随时间的变化，即加速度。写成分量的形式

$$\frac{d\upsilon_\alpha}{dt} = \frac{d}{dt}\left(\frac{1}{\hbar}\frac{dE(\boldsymbol{k})}{dk_\alpha}\right) = \frac{1}{\hbar}\sum_\beta \frac{dk_\beta}{dt}\frac{\partial}{\partial k_\beta}\left(\frac{\partial E(\boldsymbol{k})}{\partial k_\alpha}\right) = \frac{1}{\hbar^2}\sum_\beta F_\beta \cdot \frac{\partial^2}{\partial k_\beta \partial k_\alpha} E(\boldsymbol{k})$$

用矩阵表示

$$\begin{pmatrix} \dot{\upsilon}_x \\ \dot{\upsilon}_y \\ \dot{\upsilon}_z \end{pmatrix} = \frac{1}{\hbar^2} \begin{pmatrix} \dfrac{\partial^2 E}{\partial k_x^2} & \dfrac{\partial^2 E}{\partial k_x \partial k_y} & \dfrac{\partial^2 E}{\partial k_x \partial k_z} \\ \dfrac{\partial^2 E}{\partial k_y \partial k_x} & \dfrac{\partial^2 E}{\partial k_y^2} & \dfrac{\partial^2 E}{\partial k_y \partial k_z} \\ \dfrac{\partial^2 E}{\partial k_z \partial k_x} & \dfrac{\partial^2 E}{\partial k_z \partial k_y} & \dfrac{\partial^2 E}{\partial k_z^2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} F_x \\ F_y \\ F_z \end{pmatrix} \tag{5-9}$$

(5-9)具有类似牛顿定律的形式

$$\frac{d\boldsymbol{\upsilon}}{dt} = \frac{1}{m}\boldsymbol{F}$$

只是用一个二阶张量代替了 $1/m$，称为倒有效质量张量，张量的分量为

$$\frac{1}{\hbar^2}\frac{\partial^2 E}{\partial k_\alpha \partial k_\beta}$$

若选 k_x, k_y, k_z 轴沿张量主轴方向，则有

$$\frac{\partial^2 E}{\partial k_\alpha \partial k_\beta} = \begin{cases} \neq 0, \alpha = \beta \\ = 0, \alpha \neq \beta \end{cases}$$

这时倒有效质量张量是对角化的

$$\frac{1}{\hbar^2}\begin{pmatrix} \dfrac{\partial^2 E}{\partial k_x^2} & 0 & 0 \\ 0 & \dfrac{\partial^2 E}{\partial k_y^2} & 0 \\ 0 & 0 & \dfrac{\partial^2 E}{\partial k_z^2} \end{pmatrix}$$

在这种情况下（即 k_x, k_y, k_z 轴为主轴方向），引入有效质量张量，

$$\begin{pmatrix} m_{xx}^* & 0 & 0 \\ 0 & m_{yy}^* & 0 \\ 0 & 0 & m_{zz}^* \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \hbar^2 \Big/ \dfrac{\partial^2 E}{\partial k_x^2} & 0 & 0 \\ 0 & \hbar^2 \Big/ \dfrac{\partial^2 E}{\partial k_y^2} & 0 \\ 0 & 0 & \hbar^2 \Big/ \dfrac{\partial^2 E}{\partial k_z^2} \end{pmatrix}$$

其中

$$m_\alpha^* = \hbar^2 \Big/ \frac{\partial^2 E}{\partial k_\alpha^2}$$

(5-9)式可以简化成

$$\begin{cases} m_x^* \dot{\upsilon}_x = F_x \\ m_y^* \dot{\upsilon}_y = F_y \\ m_z^* \dot{\upsilon}_z = F_z \end{cases}$$

对一维情况有：

$$\frac{d\upsilon}{dt} = \frac{d}{dt}\left(\frac{1}{\hbar}\frac{dE(k)}{dk}\right) = \frac{1}{\hbar}\frac{dk}{dt}\frac{d^2E(k)}{dk^2} = \frac{F}{\hbar^2}\frac{d^2E(k)}{dk^2} = \frac{F}{m^*}$$

有效质量为

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2}\frac{d^2E(k)}{dk^2}$$

一维紧束缚近似下布洛赫电子的速度和有效质量

以一维紧束缚近似的结果为例，讨论晶体中电子在恒定电场作用下的运动规律。一维紧束缚近似下的 $E(k)$函数为

$$E^i(k) = \varepsilon_i - J_0 - 2J_1 \cos k_x a \qquad (5\text{-}11)$$

其中 i 表示不同的原子能级。不同原子能级对应的能带中的 J_0 与 J_1 也是不同的，这里为了简化没有标出。由(5-11)式可知，$J_1 > 0$, $k = 0$ 点为带底， $k = \pm\dfrac{\pi}{a}$ 点为带顶。根据(5-11)式还可以得出电子速度和有效质量

$$\upsilon(k) = \frac{1}{\hbar}\frac{\partial E}{\partial k} = \frac{2J_1 a}{\hbar}\sin ka$$

$$m^*(k) = \hbar^2\left(\frac{d^2E}{dk^2}\right)^{-1} = \hbar^2\left(2J_1 a^2 \cos ka\right)^{-1}$$

$E(k)$、$\upsilon(k)$、$m^*(k)$图线分别画在图 5-3 中，图中只画出一个能带。是用简约布里渊区表示的。从$\upsilon(k)$图中可以看出在带底 $k = 0$ 和带顶 $k = \pm\dfrac{\pi}{a}$ 布洛赫电子速度为 0，中间有极大值和极小值，在这个例子中，分别位于 $k = \dfrac{\pi}{2a}$ 和 $k = -\dfrac{\pi}{2a}$。在 $m^*(k)$图中可以看出在带底 $m^* > 0$ 和带顶 $m^* < 0$。

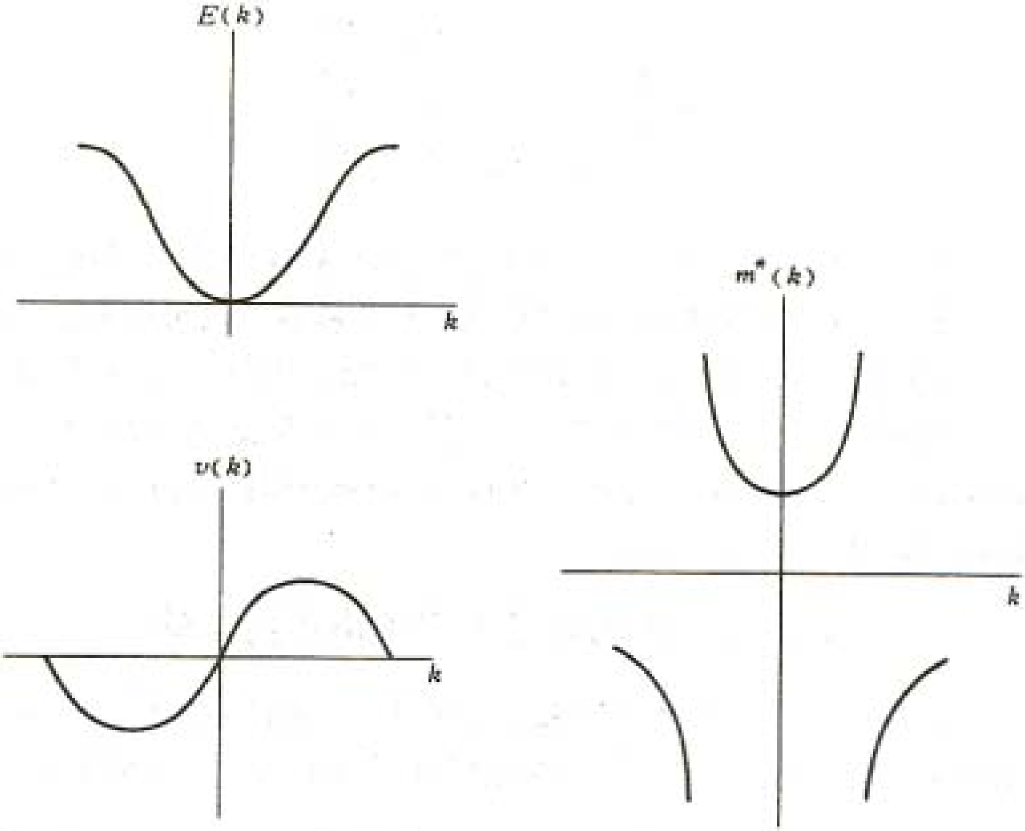


图 5－3　一维紧束缚近似下的 $E(k)$、$v(k)$和 $m^*(k)$

例题 22.1：讨论简单立方晶体紧束缚近似下的 s 能带中电子的有效质量。

已知

$$E^s(\mathbf{k})=\varepsilon_s-J_0-2J_1\left(\cos k_xa+\cos k_ya+\cos k_za\right)$$

可以验证

$$\frac{\partial^2 E}{\partial k_\alpha \partial k_\beta}=\begin{cases}\neq 0,\alpha=\beta\\ =0,\alpha\neq\beta\end{cases}$$

即 k_x,k_y,k_z 轴为主轴方向。因而有效质量为

$$\begin{aligned}m_x^*&=\frac{\hbar^2}{2a^2J_1}\left(\cos k_xa\right)^{-1}\\ m_y^*&=\frac{\hbar^2}{2a^2J_1}\left(\cos k_ya\right)^{-1}\\ m_z^*&=\frac{\hbar^2}{2a^2J_1}\left(\cos k_za\right)^{-1}\end{aligned} \tag{5-10}$$

它们和重叠积分 J_1 成反比，因此原子相距愈远，J_1 愈小，有效质量愈大。从(5-10)可以看出有效质量是 $\mathbf{k}$ 的函数，在 $\mathbf{k}$ ＝（0，0，0）点，即能带底有

$$m_x^*=m_y^*=m_z^*=\frac{\hbar^2}{2a^2J_1}$$

这时有效质量张量约化为一标量

$$\begin{pmatrix} m_{xx}^* & 0 & 0 \\ 0 & m_{yy}^* & 0 \\ 0 & 0 & m_{zz}^* \end{pmatrix} = \frac{\hbar^2}{2a^2J_1}\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

简写成

$$m^* = \frac{\hbar^2}{2a^2J_1}$$

在 $\boldsymbol{k} = \left(\pm\frac{\pi}{a}, \pm\frac{\pi}{a}, \pm\frac{\pi}{a}\right)$ 点，即能带顶有

$$m_x^* = m_y^* = m_z^* = m^* = -\frac{\hbar^2}{2a^2J_1} < 0$$

也可以约化为一标量。能带底和能带顶的有效质量都是各向同性的，可以归结为一个单一的有效质量，这是立方对称性的结果。但是对于布里渊区侧面中心的 X 点 $\boldsymbol{k} = \left(\frac{\pi}{a}, 0, 0\right)$，有

$$m_x^* = -\frac{\hbar^2}{2a^2J_1}$$

$$m_y^* = m_z^* = \frac{\hbar^2}{2a^2J_1}$$

写成张量形式为

$$\frac{\hbar^2}{2a^2J_1}\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

总之，有效质量不是一个常数，而是 $\boldsymbol{k}$ 的函数，一般情况下是一个张量，特殊情况可能约化为标量。有效质量不仅可以取正值，还可以取负值。特别是在一个能带底附近，有效质量总是正的，而在一个能带顶附近，有效质量总是负的。能带底和能带顶分别代表 $E(\boldsymbol{k})$函数的极小和极大，因此分别具有正值和负值的二级微商。

恒定电场作用下布洛赫电子的运动

仍然讨论一维的情况，设电场力 $F = -qE$ (这里 E 为电场强度)沿 x 轴的正方向。根据

$$\frac{\hbar dk}{dt} = F$$

布洛赫电子在 k 空间做匀速运动，但是作为准经典运动的电子永远保持在同一个能带内。图 5-4 画出了用周期布里渊区表示的 $E(k)$函数，电子在 k 空间的匀速运动，意味着电子的本征能量沿 $E(k)$曲线周期性变化。若用简约布里渊区表示，当电子运动到布里渊区边界 $k = \frac{\pi}{a}$ 时，由于 $k = -\frac{\pi}{a}$ 与 $k = \frac{\pi}{a}$ 相差倒格矢 $k = \frac{2\pi}{a}$，实际代表同一状态，所以电子从 $k = \frac{\pi}{a}$ 移出简约布里渊区，实际上等同同时从 $k = -\frac{\pi}{a}$ 移进简约布里渊区，电子在 k 空间做循环的运

动。

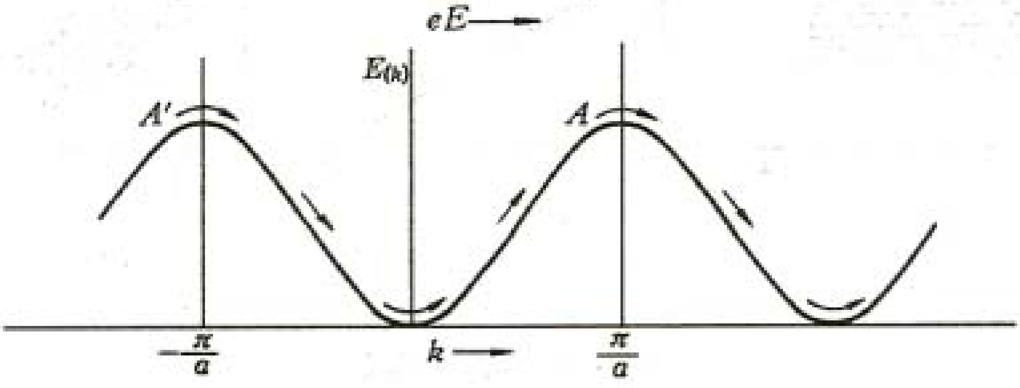


图 5－4　电子在恒定电场作用下的运动

电子在 k 空间的循环运动，表现在电子速度上是随时间做振荡的变化。电子速度的振荡，意味着电子在实空间的振荡。$E(k)$表示的是电子在周期场中的能量本征值，当有外电场时，附加有静电位能$-qV$。在上面的例子中，电场沿$-x$ 方向，电位 V 随 x 增加，静电位能沿 x 轴下降。电子的总能量将随 x 变化，能带发生倾斜。图 5-5 中（a）表示未加电场的情况，（b）表示电子的静电位能，（c）表明能带的倾斜。

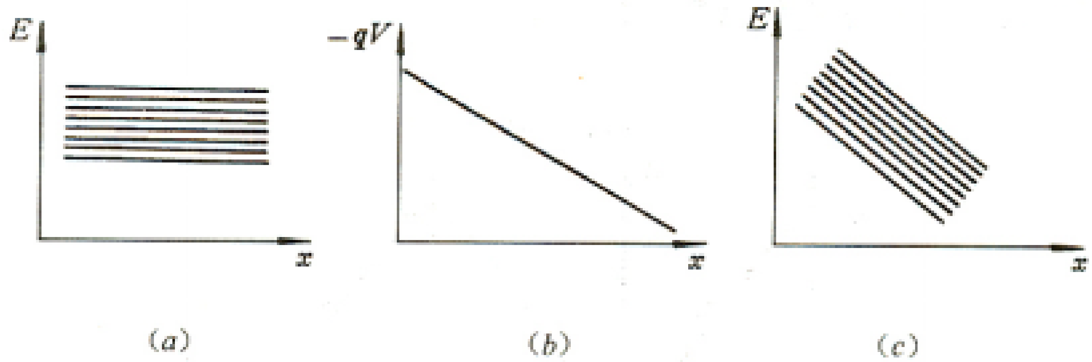


图 5－5　能带的倾斜

在图 5-6 中画出了包含有两个能带的情况。设 $t = 0$ 时电子处于较低的能带底的 A 点，电子从 A 经过 B 到达 C，对应于电子从 $k = 0$ 到 $k = \frac{\pi}{a}$ 的运动。在 C 点，电子遇到了能隙，相当于存在有一个位垒。在准经典运动近似中，电子局限在同一个能带中运动，电子遇到位垒后将全部被反射回来，对应于 k 空间由 $k = \frac{\pi}{a}$ 到 $k = -\frac{\pi}{a}$，电子由 C 经过 B 返回 A，对应于 k 空间电子由 $k = -\frac{\pi}{a}$ 到 $k = 0$ 的运动，这就是电子在实空间的振荡。这种振荡的圆频率可以估算如下

$$\omega = 2\pi\left(\frac{\text{简约布里渊区宽度}}{\text{电子在}k\text{空间运动速度}}\right)^{-1} = 2\pi\left(\frac{2\pi/a}{qE/\hbar}\right)^{-1} = \frac{qEa}{\hbar}$$

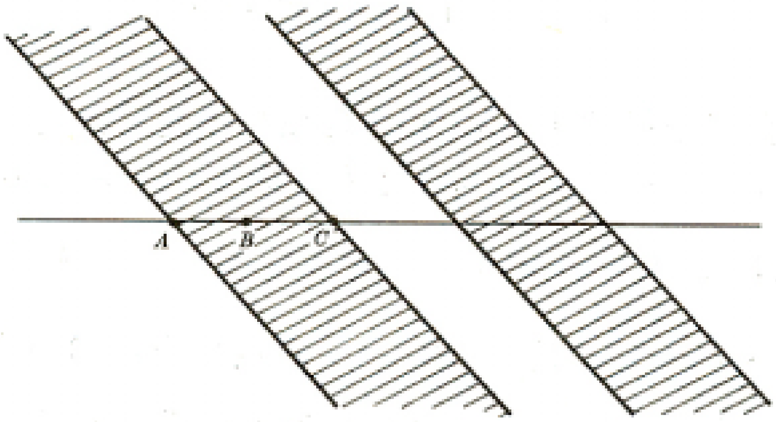


图 5－6 电场作用下电子在实空间的运动

电子在运动中将不断受到声子、杂质和缺陷的散射，相邻两次散射之间的平均自由时间间隔称为电子平均自由运动时间，用τ表示，如果τ很小，电子来不及完成振荡运动就被散射破坏掉了。τ的典型值为 10^{-13} 秒，观测到上述振荡现象的条件为$\omega\tau >> 1$。

按照量子理论，电子遇到位垒时，将有部分穿透位垒，穿透位垒几率取决于位垒的宽度和长度。如图 5-7 所示，位垒高度为能隙宽 E_g，位垒长度由电场决定，因为能带倾斜的斜率为 qE，所以位垒长度为 $d = E_g/qE$。

$$\text{穿透几率} \propto E\exp\left[-\frac{\pi^2}{\hbar}\left(2mE_g\right)^{1/2}\left(\frac{E_g}{qE}\right)\right]$$

随电场 E 增强穿透几率急剧增加。如果下面能带是被电子填满的，或接近填满，电子在电场作用下很容易到达带顶；如果上面的能带没有电子，或基本上是空的，可以接纳电子；则当电场足够强时，下面能带中的电子有一定的几率穿透带隙而到达导带，这种现象称为隧道效应。这种隧道效应在很多半导体器件中有重要的应用。

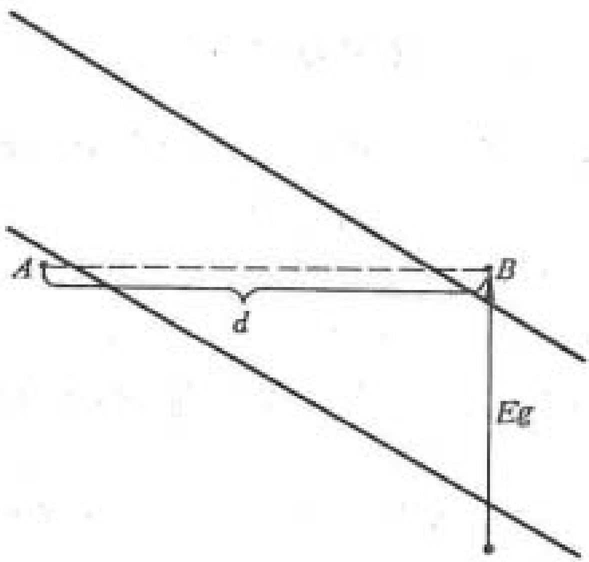


图 5－7 隧道穿透中的位垒长度

导体、绝缘体和半导体的能带论解释

满带电子不导电　由于布洛赫电子的能量在 k 空间具有反演对称性，即

$$E_n(\boldsymbol{k}) = E_n(-\boldsymbol{k}) \tag{5-12}$$

因此布洛赫电子在 k 空间是对称分布的。在同一能带中 k 和$-k$ 态具有相反的速度：

$$\upsilon(\boldsymbol{k}) = -\upsilon(-\boldsymbol{k}) \tag{5-13}$$

在一个被电子填满的能带中，尽管对任一个电子都贡献一定的电流$-q\upsilon$，但是 $\boldsymbol{k}$ 和 $-\boldsymbol{k}$ 态电子贡献的电流正好相互抵销，所以总电流为零。

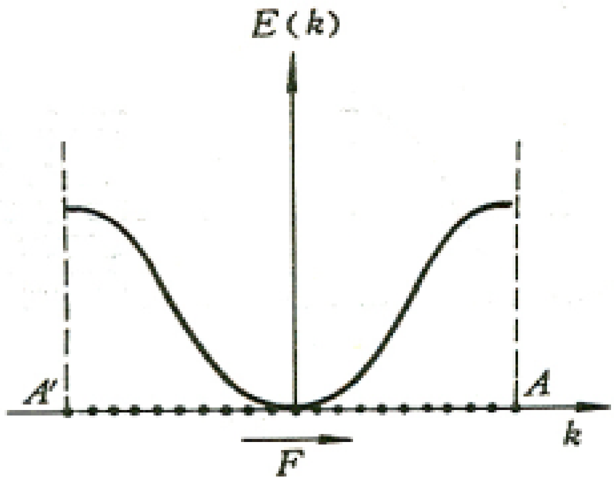


图 5－8　充满能带中的电子运动

即使有外加电场或磁场，也不改变 $\boldsymbol{k}$ 和 $-\boldsymbol{k}$ 态电子贡献的电流正好相互抵销，总电流为零的情况。如图 5-8 所示，在外场力的作用下，每一个布洛赫电子在 $\boldsymbol{k}$ 空间作匀速运动，不断改变自己的量子态 $\boldsymbol{k}$，但是简约区中所有的量子态始终完全占据，保持整个能带处于均匀填满的状态，$\boldsymbol{k}$ 和 $-\boldsymbol{k}$ 态电子贡献的电流始终正好相互抵销。因此满带电子不导电。

导体和非导体模型

部分填充的能带和满带不同，虽然没有外场力作用时，布洛赫电子在 $\boldsymbol{k}$ 空间对称分布，$\boldsymbol{k}$ 和 $-\boldsymbol{k}$ 态电子贡献的电流始终正好相互抵销，如图 5-9 所示。

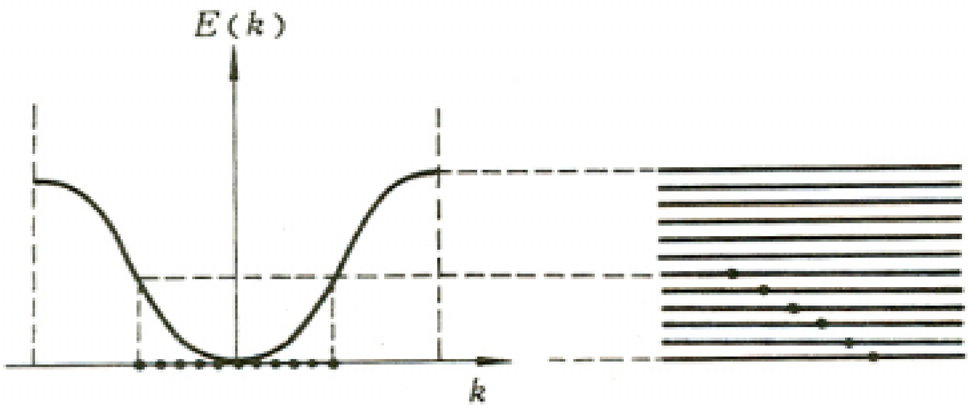


图 5－9　部分填充的能带

但是在外场力作用下，由于声子、杂质和缺陷的散射，能带中布洛赫电子在 $\boldsymbol{k}$ 空间对称分布

被破坏，逆电场方向有一小的偏移，电子电流将只能部分抵销，抵销不掉的量子态上的电子将产生一定的电流，如图 5-10 所示。

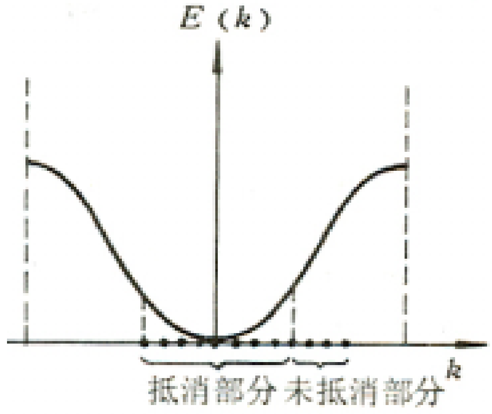


图 5－10　外场改变对称分布

根据布洛赫电子填充能带和在外场力作用下量子态的变化，提出了导体和非导体能带填充模型。在非导体中，电子恰好填满最低的一系列能带（通常称为价带），其余的能量较高的能带（通常称为导带）中没有电子。由于满带不产生电流，尽管晶体中存在很多电子，无论有无外场力存在，晶体中都没有电流。在导体中，部分填满能带（通常也称为导带）中的电子在外场中将产生电流。

本征半导体和绝缘体的能带填充情况是相同的，只有满带和空带，它们之间的差别只是价带和导带之间的能带隙（band gap）宽度不同，本征半导体的能隙较小，绝缘体的能隙较大。本征半导体由于热激发，少数价带顶的电子可能激发到导带底，在价带顶造成空穴，同时在导带底出现传导电子，产生所谓本征导电。

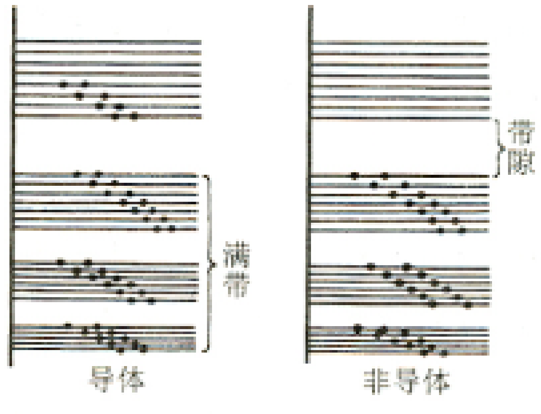


图 5－11　导体和非导体的能带模型

在金属和本征半导体之间还存在一种中间情况，导带底和价带顶发生交叠或具有相同的能量，有时称为具有负能隙宽度或零能隙宽度。在此情况下，通常在价带顶有一定数量的空穴，同时在导带底有一定数量的电子，但是其导电电子密度比普通金属小几个数量级，导电性很差，通常称为半金属。V 族元素 Bi、Sb、As 都是半金属。它们具有三角晶格结构，每个原胞中含有两个原子，因此含有偶数个价电子，似乎应该是绝缘体。但是由于能带之间的交叠使它们具有金属的导电性，由于能带交叠比较小，对导电有贡献的载流子浓度远小于普通金属，例如 Bi 约为 $3\times10^{17}\ \mathrm{cm}^{-3}$。是普通金属的 10^{-5}。Bi 的电阻率比普通金属高 10 到 100 倍。

由于内层电子总数为偶数，总是填满能量较低的能带，决定固体能带填充性质的主要是价电子。因此价电子数非常重要。

由于每个能带填充的电子数为 $2N$，N 为原胞数，总价电子数为原胞数乘以每个原胞中的价电子数。因此能带填充情况不仅由每个原子的价电子数决定，而且由每个原胞中的价电子数决定。

近满带和空穴

假设满带中只有一个量子态 $\boldsymbol{k}$ 上缺少一个电子，设 $\boldsymbol{I}(\boldsymbol{k})$ 表示近满带的总电流，假如放上一个电子使能带变成满带，这个电子贡献的电流为

$$-q\upsilon(\boldsymbol{k})$$

而且

$$\boldsymbol{I}(\boldsymbol{k})+[-q\upsilon(\boldsymbol{k})]=0 \tag{5-14}$$

或

$$\boldsymbol{I}(\boldsymbol{k})=q\upsilon(\boldsymbol{k}) \tag{5-15}$$

表明近满带的总电流如同一个速度为空状态 $\boldsymbol{k}$ 的电子速度 $\upsilon(\boldsymbol{k})$、带正电荷 q 的粒子引起的电流。

存在外加电磁场时，假如在空态 $\boldsymbol{k}$ 放上一个电子使能带变成满带，满带电流仍然保持为零。在任何时刻有：

$$\frac{d\,\boldsymbol{I}(\boldsymbol{k})}{dt}=q\frac{d}{dt}\upsilon(\boldsymbol{k}) \tag{5-16}$$

作用在 $\boldsymbol{k}$ 状态电子的外力为

$$-q\left\{\boldsymbol{E}+\left[\upsilon(\boldsymbol{k})\times\boldsymbol{B}\right]\right\}$$

因此，引入有效质量就可以把(5-16)式中加速度直接以外力表示出来

$$\frac{d}{dt}\boldsymbol{I}(\boldsymbol{k})=-\frac{q^2}{m^*}\left\{\boldsymbol{E}+\left[\upsilon(\boldsymbol{k})\times\boldsymbol{B}\right]\right\}$$

实际上遇到的空状态 k 往往是在满带顶附近的，有效质量 m^* 为负值，所以上式又可以写成

$$\frac{d}{dt}\boldsymbol{I}(\boldsymbol{k})=\frac{q}{\left|m^*\right|}\left\{q\boldsymbol{E}+q\left[\upsilon(\boldsymbol{k})\times\boldsymbol{B}\right]\right\} \tag{5-17}$$

大括号内恰好是一个正电荷 q 在电磁场中受的力。价带顶电子的有效质量 m^* 为负值，所以在有外加电磁场时，近满带的电流变化，如同一个带正电荷 q、具有正有效质量 $\left|m^*\right|$ 和速度 $\upsilon(\boldsymbol{k})$ 粒子的电流。这个假想的粒子称为空穴。空穴的概念对于处理近满带导电问题非常方便。

习题

5.1 已知一维晶体的电子能带可以写成

$$E(k)=\frac{\hbar^2}{ma^2}\left(\frac{7}{8}-\cos ka+\frac{1}{8}\cos 2ka\right)$$

其中 a 是晶格常数，试求(1) 能带宽度，(2) 电子在波矢 k 的状态时的速度，(3)能带顶部和底部电子的有效质量。

5.2 晶格常数为 2.5 Å 的一维晶格，当外加 10^2 V/m 和 10^7 V/m 电场时，分别估算电子自能带底部运动到能带顶部所需要的时间。

22.1 利用近自由电子近似简并微扰讨论一维问题的结果，公式(4-38)，在布里渊区比较附近，波矢为 $k=-\frac{K_n}{2}(1-\Delta),\Delta<<1$，能量为：

$$E_{\pm}=\begin{cases}\bar{V}+T_n+|V_n|+\Delta^2T_n\left(\frac{2T_n}{|V_n|}+1\right)\\ \bar{V}+T_n-|V_n|-\Delta^2T_n\left(\frac{2T_n}{|V_n|}-1\right)\end{cases} \tag{4-38}$$

讨论带底电子和带顶空穴的有效质量。

22.2 利用紧束缚近似求出的体心立方和面心立方晶体 s 态原子能级相对应的能带 $E^S(\boldsymbol{k})$ 函数，讨论 s 态原子能级相对应的能带宽度、带底电子和带顶空穴的有效质量。提示：体心立方带顶在 H 点，坐标为(0, 1/2, 0)；面心立方带顶在 W 点，坐标为(1/2, 1/4, 0)。

第二十三讲：恒定磁场作用下布洛赫电子的运动

恒定磁场中的准经典运动

准经典运动的两个基本方程为：

$$\upsilon(\boldsymbol{k}) = \frac{1}{\hbar}\nabla_{\boldsymbol{k}} E(\boldsymbol{k})$$

$$\hbar\frac{d\boldsymbol{k}}{dt} = (-q)\upsilon(\boldsymbol{k})\times\boldsymbol{B} \tag{5-18}$$

沿磁场方向的 k 分量不随时间变化；因为洛伦兹力不作功，电子的能量不随时间变化。电子的 k 空间的运动轨迹是垂直于磁场的平面与等能面的交线。

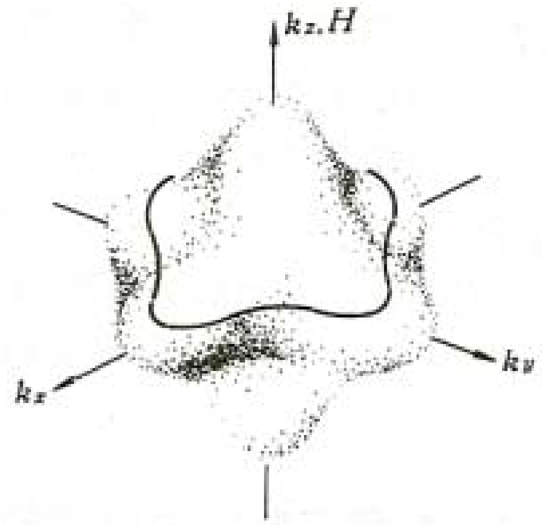


图 5－12　在磁场作用下电子在 k 空间运动的轨迹

以自由电子为例。将自由电子的能量代入准经典运动的基本方程：

$$\upsilon(\boldsymbol{k}) = \frac{\hbar\boldsymbol{k}}{m} \tag{5-19}$$

$$\frac{d\boldsymbol{k}}{dt} = -\frac{q}{m}(\boldsymbol{k}\times\boldsymbol{B}) \tag{5-20}$$

若 $\boldsymbol{B}$ 沿 k_z 方向，即 $\boldsymbol{B} = (0, 0, B)$，则分量形式为：

$$\begin{cases} \dfrac{dk_x}{dt} = -\dfrac{qB}{m}k_y \\ \dfrac{dk_y}{dt} = \dfrac{qB}{m}k_x \\ \dfrac{dk_z}{dt} = 0 \end{cases} \tag{5-21}$$

k_z 保持不变，电子在 k_x–k_y 平面内作匀速圆周运动。回旋频率为 $\omega_0 = \dfrac{qB}{m}$。自由电子的等能面是球面，垂直于磁场的平面与等能面的交线是一系列的圆周，如图 5-13 所示。应用自由电子波矢和速度之间的正比关系，可得自由电子在 $\boldsymbol{r}$ 空间的运动方程为：

$$\begin{cases}\dfrac{d\upsilon_x}{dt}=-\dfrac{qB}{m}\upsilon_y\\ \dfrac{d\upsilon_y}{dt}=\dfrac{qB}{m}\upsilon_x\\ \dfrac{d\upsilon_z}{dt}=0\end{cases}\tag{5-22}$$

因此电子沿磁场方向的运动速度为常数，在垂直于磁场的 x–y 平面内作匀速圆周运动，回旋频率仍为 ω_0。综合起来，电子在 $\boldsymbol{r}$ 空间作沿磁场方向的螺旋运动。如图 5-14 所示。

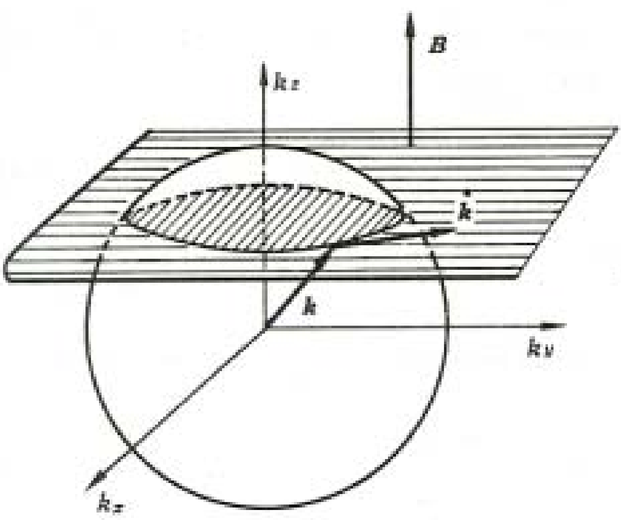


图 5－13　在磁场作用下自由电子在 k 空间运动的轨迹

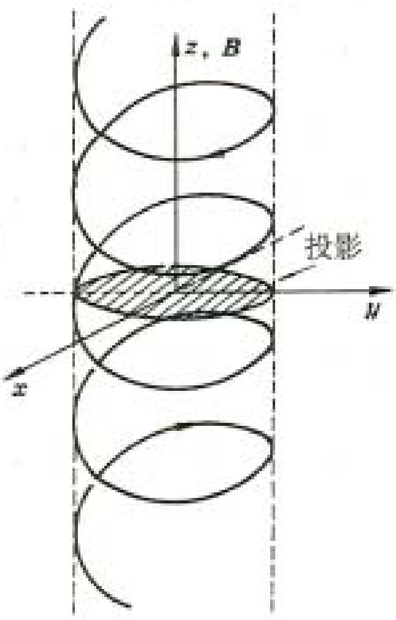


图 5－14　在磁场作用下电子在实空间运动的轨迹

自由电子情况的量子理论

没有磁场时，自由电子运动的哈密顿量为

$$H=\frac{\boldsymbol{p}^2}{2m}=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2$$

存在磁场时，自由电子运动的哈密顿量为

$$H=\frac{1}{2m}(\boldsymbol{p}+q\boldsymbol{A})^2\tag{5-23}$$

其中 $\boldsymbol{A}$ 为矢量势，满足 $\boldsymbol{B}=\nabla\times\boldsymbol{A}$，如果取磁场沿 z 方向，可以取 $\boldsymbol{A}=(-By,0,0)$，则哈密顿量为

$$H=\frac{1}{2m}\left[(\hat{p}_x-qBy)^2+\hat{p}_y^2+\hat{p}_z^2\right]\tag{5-24}$$

因为在哈密顿量中不含 x、z，因此 $\hat{p}_x=-i\hbar\dfrac{\partial}{\partial x}$ 与 $\hat{p}_z=-i\hbar\dfrac{\partial}{\partial z}$ 是对易的，具有共同的本征函数，本征函数满足

$$\begin{cases} \hat{p}_x\psi = \hbar k_x\psi \\ \hat{p}_z\psi = \hbar k_z\psi \end{cases}$$

波函数可以写成

$$\psi = e^{i(k_x x + k_z z)}\varphi(y) \tag{5-25}$$

代入薛定谔方程可以得到 $\varphi(y)$ 满足的方程：

$$\frac{1}{2m}\left[(\hbar k_x - qBy)^2 + \hat{p}_y^2 + \hbar^2 k_z^2\right]\varphi(y) = E\varphi(y) \tag{5-26}$$

很容易看到，上式可以写成简谐振子的方程：

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{m}{2}\left(\frac{qB}{m}\right)^2\left(\frac{\hbar}{qB}k_x - y\right)^2\right]\varphi(y) = \left(E - \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m}\right)\varphi(y)$$

令：$\omega_0 = \frac{qB}{m}$，$y_0 = \frac{\hbar k_x}{qB}$，$\varepsilon = E - \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m}$，方程变为一维谐振子的运动方程：

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{m}{2}\omega_0^2(y - y_0)^2\right]\varphi(y) = \varepsilon\varphi(y)$$

上式表明 $\varphi(y)$ 是中心位置在 y_0，振动圆频率为 ω_0 的线性谐振子的波函数：

$$\varphi_n(y - y_0) \cong e^{-\frac{\omega_0}{2}(y - y_0)^2} H_n[\omega_0(y - y_0)]$$

其中 $H_n[\omega_0(y - y_0)]$ 是厄米多项式，相应的能量本征值为：

$$\varepsilon_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_0, \qquad n = 0, 1, 2, \cdots$$

包括 x, z 的波函数为

$$\psi = e^{i(k_x x + k_z z)}\varphi_n(y - y_0)$$

能量本征值为

$$E = \varepsilon_n + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} + \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_0, \qquad n = 0, 1, 2, \cdots$$

因此，根据量子理论，在 x–y 平面内的圆周运动对应一种简谐振动，能量是量子化的，这些量子化的能级称为朗道能级。

晶体中电子的有效质量近似

与自由电子相似，布洛赫电子在磁场中运动时，只需把没有磁场的哈密顿量中的 $\boldsymbol{p}$ 换成 $\boldsymbol{p}+q\boldsymbol{A}$，有：

$$H = \frac{1}{2m}(\boldsymbol{p} + q\boldsymbol{A})^2 + V(\boldsymbol{r}) \tag{5-27}$$

$V(\boldsymbol{r})$ 为布洛赫电子在晶体中的周期势能。严格求解磁场中布洛赫电子的运动方程是很困难的。但是在有些情况下，上式表示的哈密顿量可以近似写成

$$H = \frac{1}{2m^*}(\boldsymbol{p} + q\boldsymbol{A})^2$$

将周期势场的影响概括成有效质量的变化，称为有效质量近似。一般半导体材料中导带底和价带顶附近常常可以采用有效质量近似。对有些金属材料，例如碱金属，有时也可以采用。在有效质量近似的框架内，前面有关自由电子研究的结论，可以推广到布洛赫电子，只需要用有效质量 m^* 代替自由电子质量 m。例如回旋频率 $\omega_0 = \frac{qB}{m^*}$。当然认真来说晶体中的电子的有效质量是一个张量。

回旋共振

利用回旋共振实验测定了许多半导体材料导带底和价带顶附近电子的有效质量。在恒定的外磁场作用下，布洛赫电子（或空穴）作螺旋运动，回旋频率为 $\omega_0 = \frac{qB}{m^*}$。如果在垂直磁场方向上加上频率为 ω 的交变电场，当 $\omega = \omega_0$ 时，交变电场的能量将被载流子共振吸收，这个现象称为回旋共振。从量子理论的观点，相当于实现了电子在朗道能级之间的跃迁。

利用回旋共振实验可以测定许多半导体材料导带底和价带顶附近的有效质量。不同材料的有效质量不同，在实验上表现为不同的回旋共振频率。为了得到清晰的共振峰，必须满足 $\omega_0\tau >> 1$，通常必须用高纯晶体在液氦中测量，以便使载流子有足够长的平均自由运动时间 τ；另外还需要满足 $\hbar\omega_0 >> k_B T$，这样在不同朗道能级之间的量子跃迁效应才是显著的。

德·哈斯范·阿尔芬效应

1930 年德·哈斯（De Hass）和范·阿尔芬（Van Alphen）在低温下强磁场中研究了铋单晶的磁化率，发现磁化率随强磁场变化而呈现出振荡，如图 5-18 所示。后来在很多金属中都观察到了类似的振荡现象。

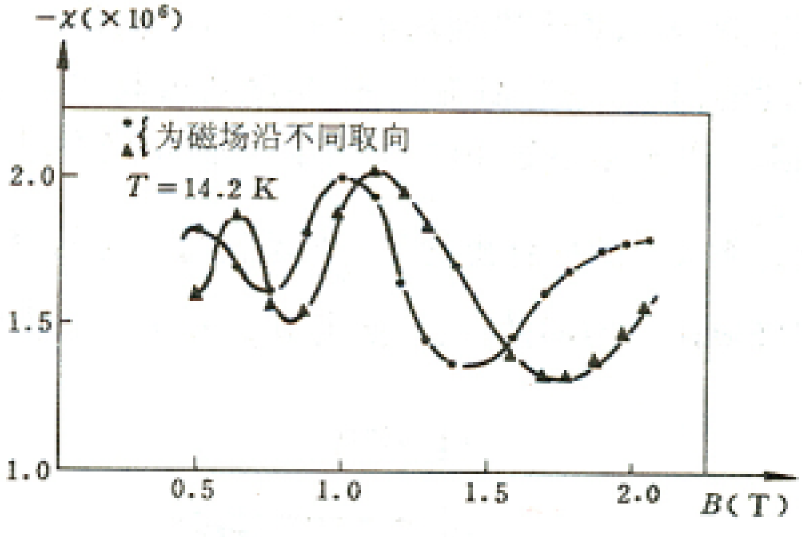


图 5－18　14.2K 铋单晶磁化率随磁场的变化

分析表明，如果不是对磁场而是对磁场的倒数作图，则可以清晰的看到磁化率的变化呈周期性结构，有时还可能有两个以至更多的周期。典型的结果如图 5-19 所示。磁化率随磁场的倒数周期性振荡的现象称为德·哈斯－范·阿尔芬效应。后来发现电导率、比热容等物理量也有类似的振荡现象。这种现象同金属费米面附近电子在强磁场中的行为有关。因而

同金属费米面结构密切相关，已经成为研究金属费米面的有力工具。

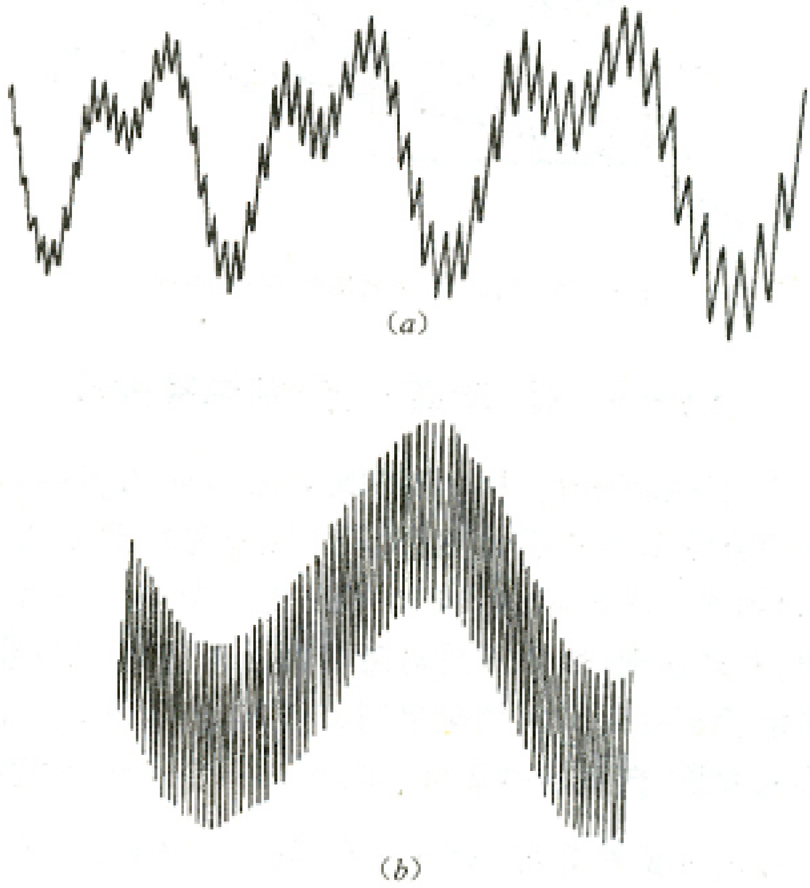


图 5－19　德·哈斯－范·阿芬效应
（a）铼　　（b）银

二维自由电子模型　在绝对零度温度下，二维自由电子的能量为：

$$E(\boldsymbol{k})=\frac{\hbar^2k^2}{2m}$$

$\boldsymbol{k}$ 的取值在 k_x-k_y 平面内。应用周期性边界条件可得 $\boldsymbol{k}$ 的取值为：

$$\boldsymbol{k}=\frac{n_1}{N_1}\boldsymbol{b}_1+\frac{n_2}{N_2}\boldsymbol{b}_2$$

波矢在 $\boldsymbol{k}$ 空间的密度为 $\frac{S}{4\pi^2}$，S 为二维晶体的面积。波矢 0 到 k 范围内的粒子态总数为：

$$2\times\pi k^2\frac{S}{4\pi^2}=\frac{mSE}{\pi\hbar^2}$$

由此可得二维自由电子气的能态密度为 $\frac{mS}{\pi\hbar^2}$，与能量 E 无关。在垂直平面的强磁场中，能量本征值为一系列分立的的朗道能级：

$$E_n=\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega_0$$

二维自由电子气具有准连续的能谱，在垂直强磁场中，聚集为间隔为 $\hbar\omega_0$ 的分立能级，这种改变是量子态的重新组合，量子态的总数应该不变。

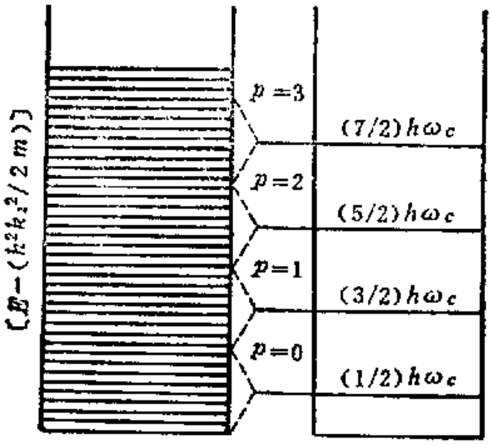


图 5-20 磁场中二维自由电子气的准连续能级和朗道能级的简并度

因此每一个朗道能级是高度简并的,包含的量子态的数目等于原来准连续能谱中能量间隔为 $\hbar\omega_0$ 内的量子态数，因此朗道能级的简并度 D 为：

$$D = \frac{mS}{\pi\hbar^2} \times \hbar\omega_0 = \frac{qS}{\pi\hbar} B \tag{5-28}$$

由此可见，每一个朗道能级的简并度 D 与外磁场 B 成正比。如果在某一磁场值 B_1，恰好使 $\lambda = n + 1$朗道能级上填满电子，而$\lambda + 1$朗道能级上没有电子，即满足：

$$\lambda D = N$$

其中 N 为总电子数。此时自由电子气的费米能级为：

$$E_F^0 = \left(\lambda - \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_0 \tag{5-31}$$

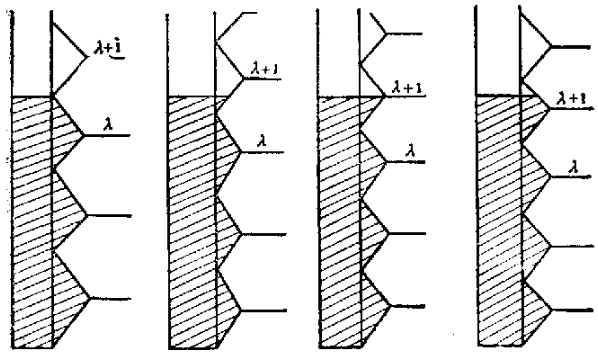


图 5-21 朗道能级上电子的布居数随磁场的变化

这时，磁场加入前后，电子系统的能量相同，这是因为由于轨道量子化，虽然使有些电子能量增加了，有效电子能量减少了，在图 5-21 左图中增加和减少恰好相互抵消。如果磁场变小，朗道能级的间隔减小，每一个朗道能级的简并度也减小，电子将填充到$\lambda + 1$朗道能级上，因为每一个朗道能级能接纳的电子数就是它的简并度，$\lambda + 1$朗道能级上电子的填充几率从 0 开始增加，二维自由电子气系统的能量不断增加，原来准连续能谱中能量小于$\left(\lambda + 1 - \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_1$朗道能级的电子的能量被提升到朗道能级，系统的能量增量在$\lambda + 1$能级上填充$\frac{D}{2}$个电子时达到极大值，$\lambda + 1$能级上填充电子数超过$\frac{D}{2}$时，由于准连续能谱中高于朗道

能级能量的电子要降低能量到朗道能级，因此系统的能量下降。当磁场降低到恰好使$\lambda+1$能级上全部填满电子后，系统能量才停止下降。当磁场继续减小时，电子开始填充$\lambda+2$朗道能级，系统能量开始新一个周期的增加和减小。因此二维自由电子气系统的能量增量随外加强磁场周期性变化。每当量子化能级$\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega$与$E_F^0$重合时，出现能量增量的峰值。

下面讨论变化的周期，以$\frac{1}{B}$为变量。设磁场强度为B_1时，第λ朗道能级上填满电子，而$\lambda+1$朗道能级上没有电子，即

$$\lambda D = N$$

$$\lambda \frac{Sq}{\pi\hbar} B_1 = N$$

$$\frac{1}{B_1} = \lambda \frac{Sq}{\pi\hbar N}$$

当磁场强度减小到B_2时，第$\lambda+1$朗道能级完全填满，即

$$(\lambda+1) D = N$$

$$\frac{1}{B_2} = (\lambda+1)\frac{qS}{\pi\hbar N}$$

因此从填满λ朗道能级到$\lambda+1$朗道能级磁场倒数变化为：

$$\Delta\left(\frac{1}{B}\right) = \frac{1}{B_2} - \frac{1}{B_1} = \frac{qS}{\pi\hbar N} = \frac{2\pi q}{\hbar S_F} \qquad (5\text{-}32)$$

其中

$$S_F = \pi k_F^2 = \pi\frac{2\pi N}{S}$$

在绝对零度温度下，系统的磁矩为：

$$M = -\frac{\partial E}{\partial B}$$

由于系统能的增量随$\frac{1}{B}$周期性振荡，变化周期为$\frac{2\pi q}{\hbar S_F}$，因此磁矩也随$\frac{1}{B}$周期性振荡，变化周期也为$\frac{2\pi q}{\hbar S_F}$，这就是德·哈斯－范·阿尔芬效应的物理原因。从实验中测定磁矩M随$\frac{1}{B}$变化的周期，定出S_F，进一步分析费米面的结构。

三维情况　在三维情况下，在外加强磁场沿z方向时，自由电子能量本征值为：

$$E_n = \left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega_0 + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m}$$

在与磁场垂直的平面内轨道是量子化的。沿磁场方向k_z的取值是准连续的。在$\boldsymbol{k}$空间形成一系列的“圆柱面”，如图 5-23 所示，通常称为朗道筒，每一个圆柱面对应一个确定的量子数n，可以看成是一个子带，在每个子带中只有一维自由度k_z，很容易证明，若z方向的长度为L，则一维自由电子能态密度函数为：

$$N_{k_z}(E) = \frac{L\sqrt{2m}}{2\pi\hbar} E_{k_z}^{-\frac{1}{2}} \qquad (5\text{-}33)$$

所有子带能态密度的总和为：

$$N(E)=D\frac{L\sqrt{2m}}{2\pi\hbar}\sum_{n}\left[E-\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega_0\right]^{-\frac{1}{2}} \tag{5-34}$$

图 5-24 画出了上式表示的能态密度。在能量为$\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega_0$处出现峰值。与二维情况类似，加入强磁场后能态密度的变化，将会使电子系统的能量增加，能量的增量与 E_F^0 和$\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega_0$的相对位置有关。当改变磁场强度 B 时，$\hbar\omega$ 将发生变化，能态密度峰值能量位置$\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega_0$发生变化，每当$\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega_0$与 E_F^0 重合时，能量增量最大。从图 5-23 所示的圆柱面来看，磁场变化引起圆柱的半径变化，每当有一个圆柱面恰好与费米面相切时，系统的能量增量最大。这就使得电子系统能量增量随$\frac{1}{B}$周期性变化，磁矩 M 也将随$\frac{1}{B}$周期性变化。与费米球相切的圆柱面上的电子 $k_z\to 0$，它对峰值能态密度的贡献最大，磁矩 M 随$\frac{1}{B}$振荡的周期，变化周期与二维情况相同，取决于最大截面 S_F，又称为极值截面。

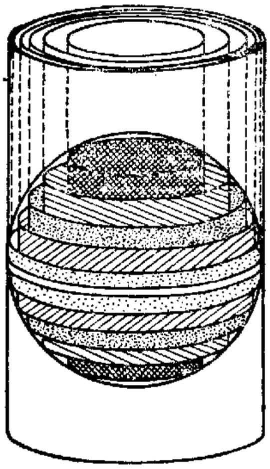


图 5-23 磁场中在 k 空间形成的子能带

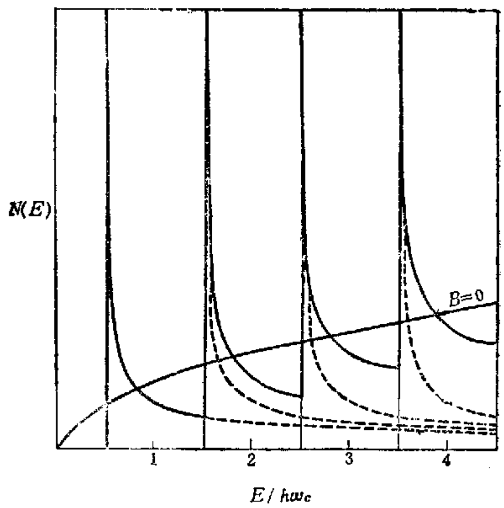


图 5-24 磁场中三维自由电子气的能态密度

实际应用举例

碱金属例如 K 和 Na，具有体心立方晶体结构，每一个原子贡献一个价电子，这些价电子就是导带中的电子，它们占据 k 空间的体积应为布里渊区体积的一半。碱金属的电子可以看成是自由电子，电子填充一个费米球，费米面是球面，如图 5-25 所示。

a 为体心立方单胞的晶格常数，费米球半径为：

$$k_F=\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3}\left(\frac{2\pi}{a}\right)=0.620\left(\frac{2\pi}{a}\right) \tag{5-35}$$

从第一布里渊区中心到它的边界面的最短距离为：

$$\Gamma\mathrm{N}=\left(\frac{2\pi}{a}\right)\sqrt{\left(\tfrac{1}{2}\right)^2+\left(\tfrac{1}{2}\right)^2+0}=0.707\left(\frac{2\pi}{a}\right)$$

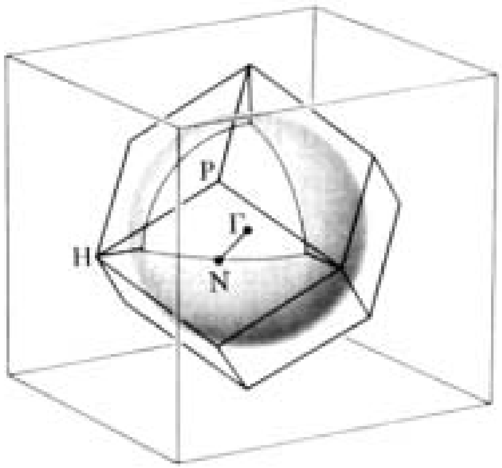


图 5-25 碱金属的费米面

因此自由电子的费米球完全在第一布里渊区内,费米球的表面并没有很接近布里渊区的边界面。由于费米面是球面，对不同的磁场方向有相同的极值截面，德·哈斯－范·阿尔芬效应有相同的振荡周期，实际的实验结果证实了这一点。

贵金属 Cu、Ag、Au 有类似的费米面。如图 5-26 所示。

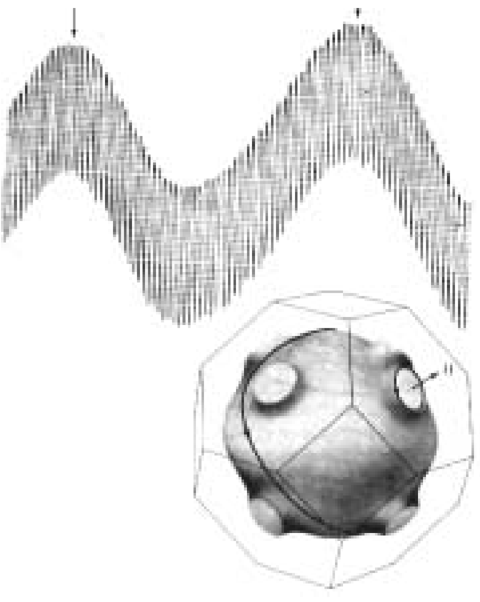


图 5-26 磁场沿<111>方向银的德·哈斯－范·阿尔芬效应

贵金属原子外层有 10 个 *d* 电子和一个 *s* 电子，这 11 个电子至少形成 6 个能带，其中有 5 个能带相对较窄，位于费米能级下，通常称为 *d* 带，第六个能带较宽，能量范围在费米能级以上，通常称为 *s* 带。对于半满的面心立方贵金属晶体的自由电子能带的费米面是球面，完全处于第一布里渊区内，第一布里渊区中心到边界面的最短距离为到<111>方向正六边形中心的距离 $\Gamma\mathrm{L}=\dfrac{\sqrt{3}\pi}{a}$，费米半径 $k_F=\left(\dfrac{12\pi^2}{a^3}\right)^{1/3}$ 与 ΓL 的比值为 0.903。由于周期势场的影响，贵金属费米面在第一布里渊区 8 个六边形边界面处，伸出 8 个脖子，与边界面正交。图 5-26 中的上半部给出了磁场沿<111>方向时，Ag 的德·哈斯－范·阿尔芬效应振荡，振荡包括

两个周期，在图 5-26 中的费米面上也标出了与这两个周期相对应的极值轨道，“肚子轨道”截面积 S_F 大，$\Delta\left(\frac{1}{B}\right)$ 的周期小；“脖子”轨道截面积 S_F 小，$\Delta\left(\frac{1}{B}\right)$ 的周期大。

当磁场沿<111>方向时，极值轨道如图 5-27 所示，相邻的四个费米球连结可以形成所谓“狗骨形”（dog’s bone）轨道，这些极值轨道，包含类电子轨道 a、类空穴轨道 b 和开放轨道 c。改变磁场的方向，测定德· 哈斯－范· 阿尔芬效应的振荡周期，就可以相当准确的勾画出费米面的形状。

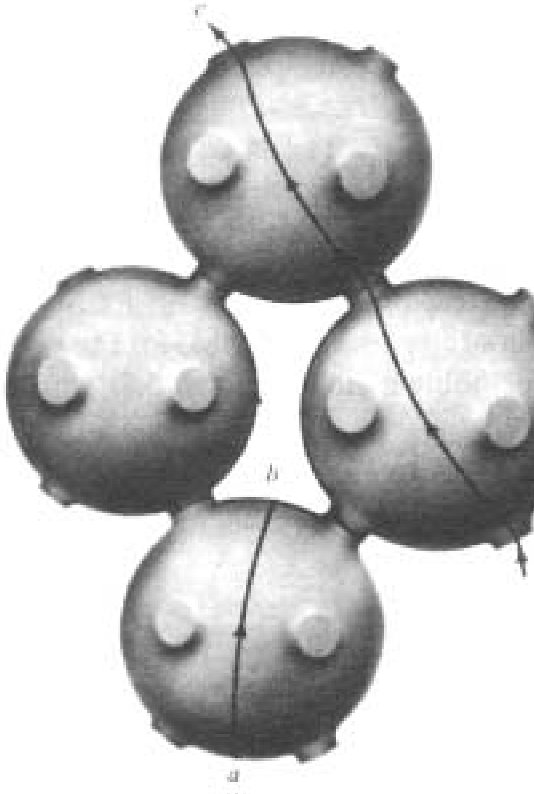


图 5-27 贵金属费米面上的极值轨道

习题

4.10 向铜中掺锌，一些铜原子被锌原子取代。采用自由电子模型，求锌原子与铜原子之比为何值时，费米球与第一布里渊区边界相接触。（铜是面心立方，单价，锌是二价）。

5.3 证明在磁场中运动的布洛赫电子，在 k 空间中轨道面积 S_n 和在在 r 空间中轨道面积 A_n 之间的关系为：$A_n=\left(\frac{\hbar}{qB}\right)^2 S_n$。

5.4 (1) 根据自由电子模型计算钾的德· 哈斯－范· 阿尔芬效应的周期 $\Delta\left(\frac{1}{B}\right)$。(2) 对于 $B=$ 1 T，在实空间电子运动的轨道面积有多大？

5.5 设电子等能面为椭球

$$E(\boldsymbol{k})=\frac{\hbar^2k_1^2}{2m_1}+\frac{\hbar^2k_2^2}{2m_2}+\frac{\hbar^2k_3^2}{2m_3}$$

(1) 求电子的能态密度；(2)求电子作准经典运动的有效质量； (3)如果外场 $\boldsymbol{B}$ 相对于椭球主轴方向余弦为 α,β,γ ，写出电子的准经典运动方程；(4)证明电子绕磁场回转频率为 $\omega=\frac{qB}{m^*}$。其中 $m^*=\left(\frac{m_1\alpha^2+m_2\beta^2+m_3\gamma^2}{m_1m_2m_3}\right)^{-1/2}$ 。

5.6 已知 $E(\boldsymbol{k})=Ak^2+C\left(k_xk_y+k_yk_z+k_zk_x\right)$，导出 $k=0$ 的有效质量张量，并找出主轴方向。

第二十四讲：晶体的能带

空间群操作及其算符

晶体具有对称性，因而晶体中电子运动状态也具有对称性。晶体全部对称操作的集合构成空间群。空间群分为简单空间群和复杂空间群。简单空间群中对称操作可以写成：$\left(\alpha\middle|\boldsymbol{t}_{l_1,l_2,l_3}\right)$，其中 $\boldsymbol{t}_{l_1,l_2,l_3}$ 为平移对称操作，代表平移晶格矢量 $l_1\boldsymbol{a}_1+l_2\boldsymbol{a}_2+l_3\boldsymbol{a}_3$，$\alpha$为点群对称操作，代表旋转、反演等对称变换。复杂空间群中对称操作一般写成：$\left(\alpha\middle|\boldsymbol{t}_{l_1,l_2,l_3}+\tau_\alpha\right)$， τ_α代表不是晶格矢量的小平移。

在这节的讨论中都以简单晶格为例，简单晶格的空间群是简单空间群。简单空间群可以看成平移群$\left\{\boldsymbol{t}_{l_1,l_2,l_3}\right\}$和点群$\{\alpha\}$的乘积。平移对称性在晶体中电子运动状态的反映就是布洛赫定理，简约波矢 $\boldsymbol{k}$ 是标志平移对称性的量子数。下面讨论点群对称性的表现。把单纯的点群对称操作$(\alpha|\boldsymbol{t}=0)$简写为$(\alpha)$。引入描述点群对称操作的算符 $T(\alpha)$，它的定义是对于任意函数 $f(\boldsymbol{r})$，有

$$T(\alpha)f(\boldsymbol{r})=f\left(\alpha^{-1}\boldsymbol{r}\right)$$

其中α^{-1}表示α的逆操作，其物理意义是$\alpha^{-1}\boldsymbol{r}$ 点在α操作以后变换到 $\boldsymbol{r}$ 点。

在晶体中单电子运动的哈密顿量为

$$H=-\frac{\hbar}{2m}\nabla^2+V(\boldsymbol{r})$$

它具有晶格的对称性，则

$$\begin{aligned}T(\alpha)H\varphi&=\left[-\frac{\hbar}{2m}\nabla^2\alpha^{-1}\boldsymbol{r}+V\left(\alpha^{-1}\boldsymbol{r}\right)\right]\varphi\left(\alpha^{-1}\boldsymbol{r}\right)\\&=\left[-\frac{\hbar}{2m}\nabla^2+V(\boldsymbol{r})\right]T(\alpha)\varphi(\boldsymbol{r})=HT(\alpha)\varphi\end{aligned}\qquad(4\text{-}67)$$

其中利用了拉普拉斯算符∇^2在旋转、反演对称变换下的不变性，以及晶体中的势场 $V(\boldsymbol{r})$有与晶格相同的对称性，即

$$V\left(\alpha^{-1}\boldsymbol{r}\right)=V(\boldsymbol{r})$$

(4-67)表明$T(\alpha)$和 H 是对易的

$$T(\alpha)H-HT(\alpha)=0\qquad(4\text{-}68)$$

由此可以得到一个结论：若ψ是晶体波动方程的解，则 $T(\alpha)\psi$也是波动方程的解，而且与ψ有相同的能量本征值。证明是很直接的。根据波动方程

$$H\psi=E\psi$$

等式两边用 $T(\alpha)$作用，

$$T(\alpha)H\psi=T(\alpha)E\psi$$

由对易关系(4-68)有

$$HT(\alpha)\psi=ET(\alpha)\psi$$

E(*k*)函数的对称性

晶体中电子运动的本征态波函数是布洛赫函数

$$\psi_{nk}(\boldsymbol{r})=e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}\mu_{nk}(\boldsymbol{r})$$

n 为能带标记，$\boldsymbol{k}$ 为简约波矢，相应的能量本征值为 $E_n(\boldsymbol{k})$。用点群对称操作算符作用在布洛赫函数上，有

$$T(\alpha)\psi_{nk}(\boldsymbol{r}) = e^{i\boldsymbol{k}\cdot\alpha^{-1}\boldsymbol{r}}\mu_{nk}(\alpha^{-1}\boldsymbol{r}) = e^{i\alpha\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}\mu'_{n,\alpha\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$$

其中利用了α是正交变换，有

$$\boldsymbol{k}\cdot\alpha^{-1}\boldsymbol{r} = \alpha\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}$$

另外因为$\mu_{nk}(\alpha^{-1}\boldsymbol{r})$仍然是周期函数，改写成$\mu'_{n,\alpha\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$。也就是说，用 $T(\alpha)$作用布洛赫函数的结果是把简约波矢 $\boldsymbol{k}$ 变换到$\alpha\boldsymbol{k}$。根据上面的推论，他们应该具有相同的能量本征值，因此有

$$E_n(\boldsymbol{k}) = E_n(\alpha\boldsymbol{k}) \qquad (4\text{-}69)$$

(4-69)式表示了 $E_n(\boldsymbol{k})$函数的对称性。当α 取遍晶体所属点群中的所有操作，得到一组$\alpha\boldsymbol{k}$，它们是等价的，$\alpha\boldsymbol{k}$ 的集合称为 $\boldsymbol{k}$ 星。有两种情况：

第一种情况：所有的$\alpha\boldsymbol{k}\neq\boldsymbol{k}$（$\alpha = E$ 除外），这种情况下的 $\boldsymbol{k}$ 称为布里渊区中的一般点，这时 $\boldsymbol{k}$ 星中包含的等价 $\boldsymbol{k}$ 矢量的数目等于点群中的元素数，例如二维简单正方晶格，有 8 个对称操作，一个垂直于平面的 C_4 轴和 4 个反映面，组成 C_{4V}群。图 4-31 中画出了二维简单正方晶格的简约布里渊区，图中的点表示一般的 $\boldsymbol{k}$ 再如三维的简单立方晶格，属于 O_h 点群，有 48 个对称操作，对于一般的 $\boldsymbol{k}$，应有 48 个等价的 $\boldsymbol{k}$ 组成 $\boldsymbol{k}$ 星。

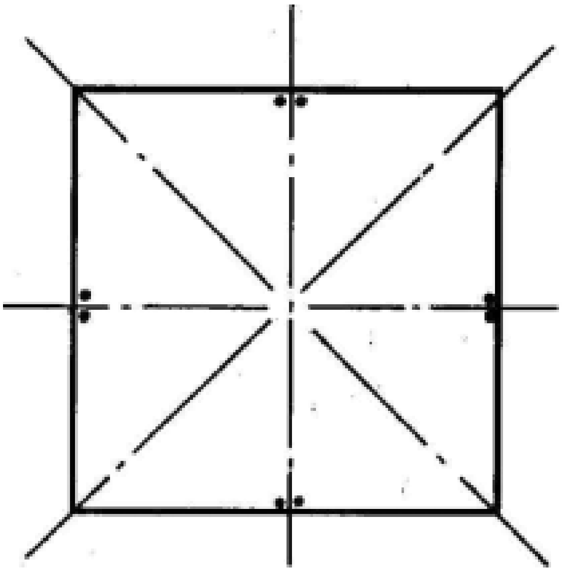


图 4－31　二维正方晶格的 k 星

第二种情况：存在某些点群操作β，有$\beta\boldsymbol{k} = \boldsymbol{k}$ (或 $\boldsymbol{k} + \boldsymbol{G}_n$)。这种情况下，$\boldsymbol{k}$ 处在对称点或对称轴上，β 操作的集合称为β群，一般也称为波矢群。例如二维正方晶格，对称轴上的一点，β群包含有 E,m 二个对称元素，有 4 个等价的 $\boldsymbol{k}$ 矢量，再如三维的简单立方晶格，若 $\boldsymbol{k}$ 处在<100>轴上，则β群就是保持<100>方向不变的子群，C_{4V} 群，有 8 个对称操作。有 6 个等价的<100>轴。若 $\boldsymbol{k}$ 处在<111>轴上，则β群就是 C_{3V} 群，有 6 个对称操作，8 个等价的<111>轴。在这种情况下 $\boldsymbol{k}$ 星中包含的 $\boldsymbol{k}$ 矢量的数目不等于点群的元素数，而是其某一个分数，有

$\boldsymbol{k}$ 星中的 $\boldsymbol{k}$ 矢量数×β 群中的元素数＝α 群中的元素数。

根据 $E(\boldsymbol{k})$函数的对称性，可以得到以下结论：简约布里渊区可以分成若干等价的小区域。以立方晶体为例，O_h 群有 48 个对称操作，则简约布里渊区可以分割成 48 个等价区域，只需要讨论其中的一个，就可以得到全部。这简约布里渊区 1/48 的体积称为简约布里渊区的不可约体积。

这里还要指出二个重要的结论。由于哈密顿量$H = -\frac{\hbar}{2m}\nabla^2 + V(\boldsymbol{r})$是实的，若$\psi_{\boldsymbol{k}}$ 是方程式的解，则$\psi_{\boldsymbol{k}}^*$ 也是方程的解，而且有相同的能量本征值，即

$$H\psi_{nk} = E_n(\boldsymbol{k})\psi_{nk}$$

$$H\psi_{nk}^* = E_n(\boldsymbol{k})\psi_{nk}^*$$

晶体中$\psi_{nk}(\boldsymbol{r})=e^{ik\cdot r}\mu_{nk}(\boldsymbol{r})$，所以$\psi_k^*=e^{-ik\cdot r}\mu_{nk}(\boldsymbol{r})$与$\psi_{n-\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$是相同的。因而$\psi_{nk}(\boldsymbol{r})$与$\psi_{n-\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$是简并态，即

$$E_n(\boldsymbol{k})=E_n(-\boldsymbol{k})$$

这个结论不依赖于晶体的点群对称性，它实际上是时间反演对称性的结果。

对于同一个能带，从 $\boldsymbol{k}$ 与 $\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}_n$ 是等价的这一角度出发，我们可以认为 $E_n(\boldsymbol{k})$是 $\boldsymbol{k}$ 空间的周期函数，因此有

$$E_n(\boldsymbol{k})=E_n(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}_n) \tag{4-70}$$

总之，晶体中的能带 $E_n(\boldsymbol{k})$函数的对称性有

$$\begin{cases}E_n(\boldsymbol{k})=E_n(\alpha\boldsymbol{k})\\E_n(\boldsymbol{k})=E_n(-\boldsymbol{k})\\E_n(\boldsymbol{k})=E_n(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}_n)\end{cases}$$

能态密度

由周期性边界条件可得量子态在 $\boldsymbol{k}$ 空间是均匀分布的，量子态的密度为 $V/8\pi^3$，考虑在一个给定能带 n 中的两个等能面 E 和 $E+\Delta E$ 之间的能态数目，选取 dS 为等能面上的一个面积元，dk 为两个等能面之间的垂直距离，则在这两个等能面 E 和 $E+\Delta E$ 之间的能态的数目为：

$$\Delta Z=\frac{V}{8\pi^3}\int dSdk$$

积分取遍给定等能面的面积。

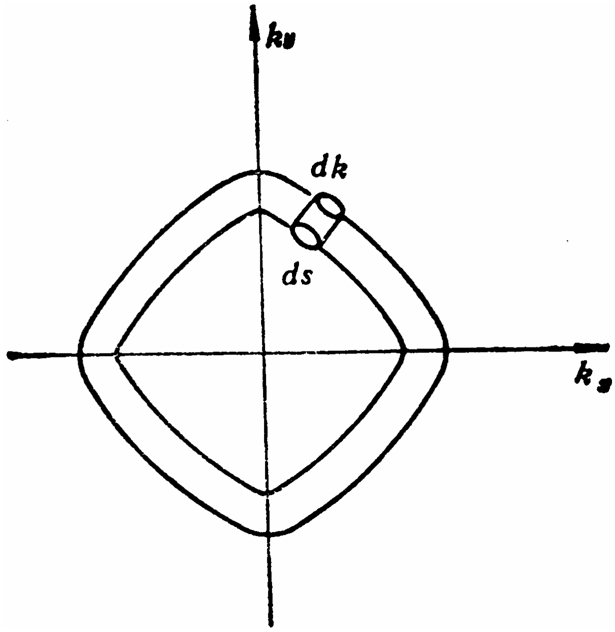


图 4-36 $\boldsymbol{k}$ 空间的等能面示意图

如果$\nabla_k E_n(\boldsymbol{k})$为沿法线方向能量的改变率，则：

$$dk\left|\nabla_k E_n(\boldsymbol{k})\right|=\Delta E$$

因此：

$$\Delta Z=\left(\frac{V}{8\pi^3}\int\frac{dS}{\left|\nabla_k E\right|}\right)\Delta E$$

考虑电子可以取正、负两种自旋状态，因此能态密度为：

$$N(E)=\frac{\Delta Z}{\Delta E}=\frac{V}{4\pi^3}\int\frac{dS}{\left|\nabla_k E\right|} \tag{4-74}$$

van Hove 奇点：因为 $E_n(\boldsymbol{k})$是 $\boldsymbol{k}$ 空间中的周期函数，对每一个能带 n 是上下有界的，而且一般来说是处处可导的，因此在第一布里渊区中，必定存在一些 $\boldsymbol{k}$ 值，对应的$\left|\nabla_{\boldsymbol{k}} E_n(\boldsymbol{k})\right|=0$。例如可导函数的梯度在在局域极大值和极小值处为零。但是每一个 $E_n(\boldsymbol{k})$的有界性和周期性，保证它们在每一个倒格子原胞中至少有一个极大值和极小值。当$\left|\nabla_{\boldsymbol{k}} E_n(\boldsymbol{k})\right|=0$，能级密度中的被积函数发散。在一维情况下能级密度将为无穷大，称为 van Hove 奇点。在三维情况下，被积函数可能是可积的，得到有限的能级密度，但是，能级密度对能量的斜率 $dN_n(E)/dE$ 发散，也称为 van Hove 奇点。它们出现在含有$\left|\nabla_{\boldsymbol{k}} E_n(\boldsymbol{k})\right|=0$点的等能面上。

例 23.1：自由电子的能态密度

对于自由电子

$$E(\boldsymbol{k})=\frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

它只与 $\boldsymbol{k}$ 的绝对值有关，因此 $\boldsymbol{k}$ 空间等能面为球面，半径为 $k=\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$，在球面上 $\left|\nabla_k E\right|=\frac{dE}{dk}=\frac{\hbar^2 k}{m}$ 是一个常数，因此

$$\begin{aligned} N(E) &= \frac{V}{4\pi^3}\int\frac{dS}{\left|\nabla_k E\right|}=\frac{V}{4\pi^3\left|\nabla_k E\right|}\int ds \\ &= \frac{V}{4\pi^3}\frac{m}{\hbar^2 k}4\pi k^2=\frac{2V}{(2\pi)^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{2/3}E^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \qquad (4\text{-}75)$$

如果以 E 为纵坐标，$N(E)$为横坐标，就得到如图 4-37 中的抛物线。

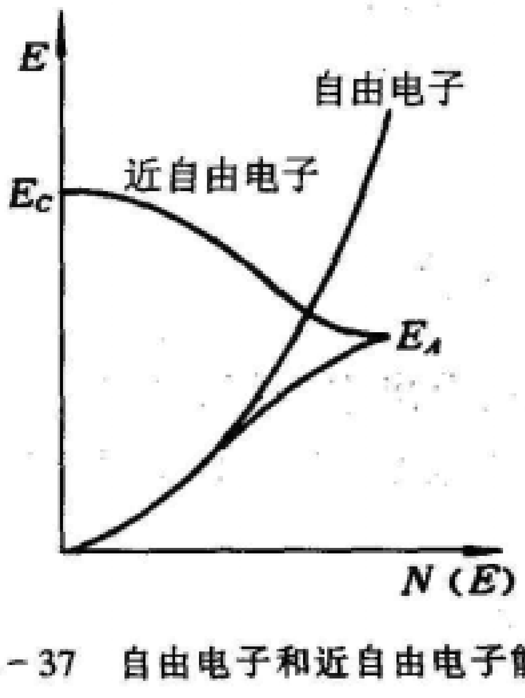


图 4－37　自由电子和近自由电子能态密度

例 23.2：近自由电子的能态密度

周期性势场的影响主要表现在布里渊区边界附近，在其它地方只对自由电子情况有较小的修正。因此，当我们考虑第一布里渊区的等能面的情况时，从原点向外，等能面基本上保持为球面，在接近布里渊区边界时，等能面将向边界凸出，如图 4-38 所示。

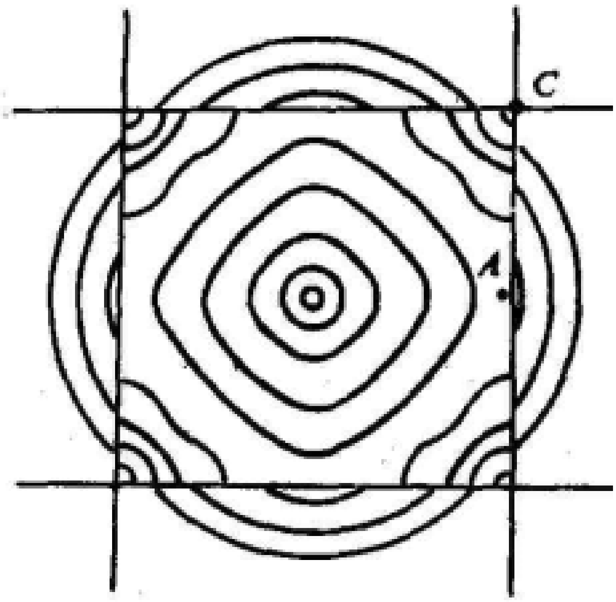
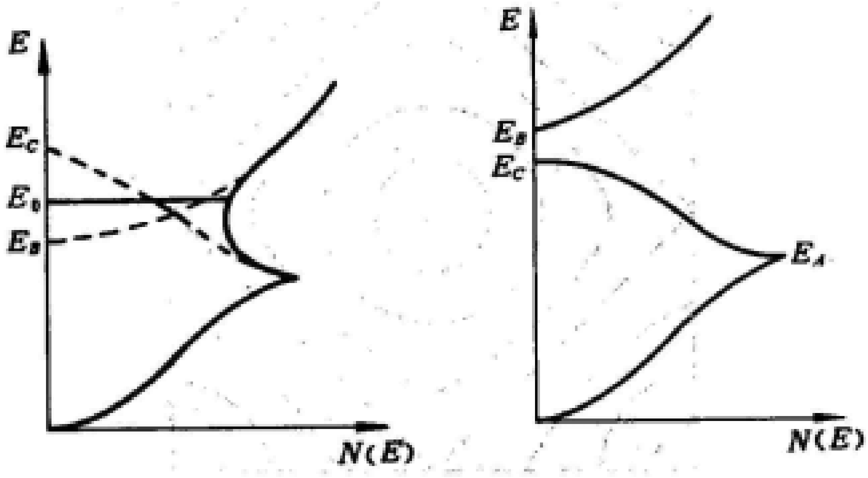


图 4－38 近自由电子等能面

周期场的微扰使能量下降，而等能面凸出意味着，达到同样的 E，需要更大的 k，也就是说对同样的 k，$E(k)$减小了。当 E 超过在边界上的 A 点的能量 E_A，一直到 E 接近于在顶角 C 点的能量 E_C，即第一能带顶时，等能面将不再是完整的闭合面，而成为分割在各个顶角附近的曲面。根据上述分析，对能态密度 $N(E)$可以做如下的估计。

在能量还没有接近 E_A 时，$N(E)$和自由电子的结果相差不多，在 E 接近 E_A 时，随 E 增加，等能面一个比一个更加强烈地向外凸出，因而使它们之间的体积有愈来愈大的增长。相应地，能态密度在接近 E_A 时，应比自由电子显著增大。当 E 超过 E_A 时，由于等能面开始残破，面积不断下降，到达 E_C 时，等能面将缩成几个顶角点。因此由 E_A 到 E_C，$N(E)$将不断下降直到零。从而，对近自由电子近似情况，得到如图 4-37 中所示的 $N(E)$曲线。

以上只考虑了第一布里渊区的状态，显然，当 E 超过第二布里渊区的最低能量 E_B 时，能态密度由 0 迅速增大。总的能态密度，对于能带重叠（$E_C>E_B$）和能带不重叠（$E_C<E_B$）的两种情况，应具有如图 4-39（a）和（b）所示的两种不同的情况。



(a) $E_C>E_B$　　(b) $E_C<E_B$

图 4－39 重叠和不重叠能带的能态密度

例 23.3 应用紧束缚近似，推导二维正方晶体 s 态电子形成的能带 $E^S(\boldsymbol{k})$，证明能量等于 $\varepsilon_s - J_0$ 的等能线为一正方形。

解：

$$E = \varepsilon_s - J_0 - J_1 \sum_{\boldsymbol{R}_s} e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_s} = \varepsilon_s - J_0 - J_1\left[\cos k_x a + \cos k_y a\right]$$

$E = \varepsilon_s - J_0$ 时　$\cos k_x a + \cos k_y a = 0$

$$\cos(k_x + k_y)\frac{a}{2}\cos(k_x - k_y)\frac{a}{2} = 0$$

$$k_x + k_y = \pm\frac{\pi}{a} \qquad k_x - k_y = \pm\frac{\pi}{a}$$

此方程在第一布里渊区范围内即为正方形。

例 23.4：紧束缚近似下的能态密度

以简单立方晶体的 s 带为例讨论紧束缚近似下的能态密度函数。有

$$E^s(\boldsymbol{k}) = E_0 - 2J_1\left(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a\right) \tag{4-76}$$

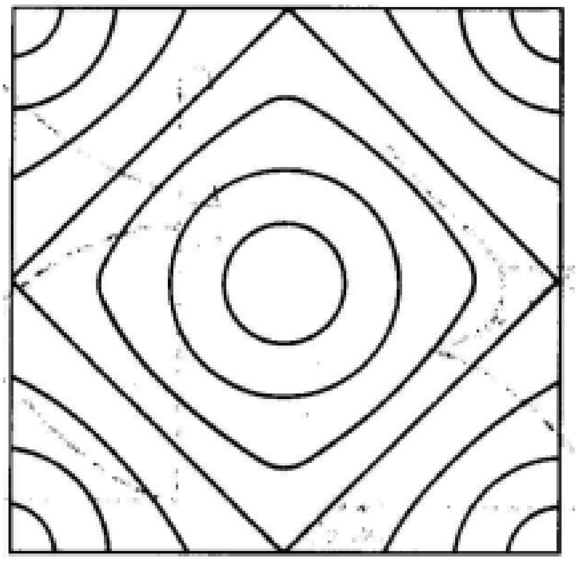


图 4－40　紧束缚近似等能面示意图

图 4-40 中给出了 $k_z = 0$ 截面的等能面示意图。在 $\boldsymbol{k} = 0$ 能带底附近，等能面为球面。随着 E 增大，与自由电子情况的图 4-38 相比，等能面与球面的偏离就更加明显了。从 $E(\boldsymbol{k})$函数(4-76)式可知

$$\nabla_k E(\boldsymbol{k}) = 2aJ_1\left(\sin k_x a, \sin k_y a, \sin k_z a\right)$$

$$\left|\nabla_k E(\boldsymbol{k})\right| = 2aJ_1\sqrt{\sin^2 k_x a + \sin^2 k_y a + \sin^2 k_z a}$$

代入能态密度公式有

$$N(E) = \frac{V}{8\pi^3 a J_1}\int_{\text{等能面}} \frac{ds}{\sqrt{\sin^2 k_x a + \sin^2 k_y a + \sin^2 k_z a}} \tag{4-77}$$

图 4-41 给出了(4-77)式的函数曲线，其中带底 $E = E_0 - 6J_1$，当 $E = E_0 - 2J_1$ 时出现微商不连续的奇点，这时恰好等能面与布里渊区边界面相交，等能面如图 4-42 所示。当 $E = E_0$ 时，为能带的中点，$N(E)$函数以 E_0 为中心，上下是对称的，$E = E_0$ 时的等能面形状如图 4-43 所示。

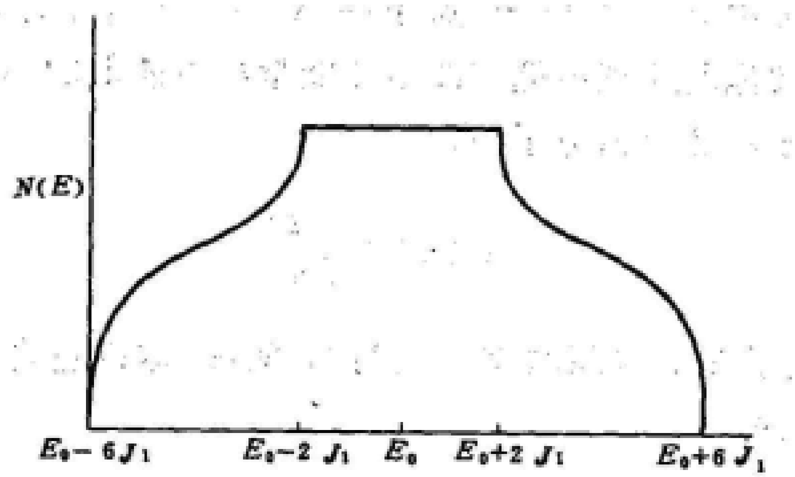


图 4－41 简单立方 s 带紧束缚近似下的能态密度函数

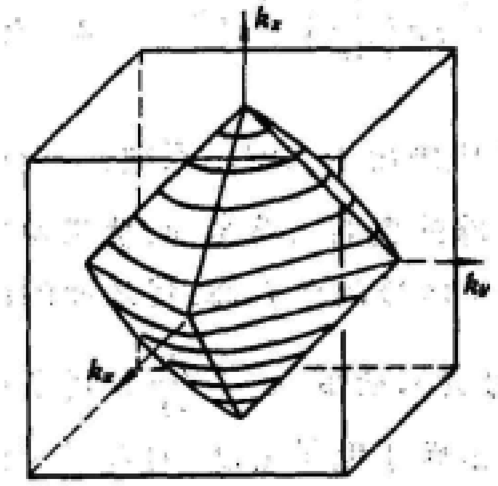


图 4－42 $E=E_0-2J_1$ 等能面

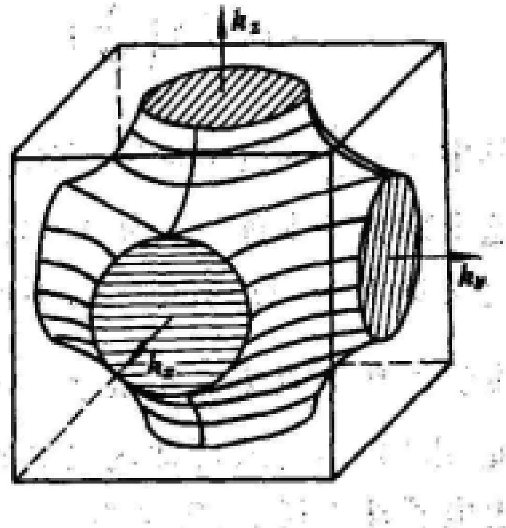
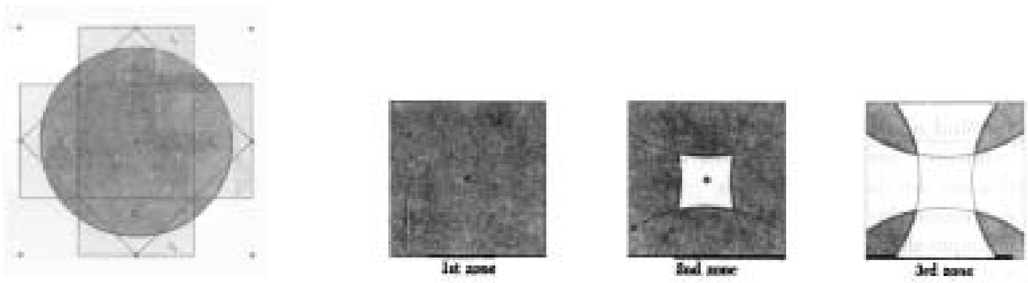


图 4－43 $E=E_0$ 等能面

在能带底Γ点 $\boldsymbol{k}=(0,0,0)$、能带顶 R 点$\boldsymbol{k}=\left(\pm\frac{\pi}{a},\pm\frac{\pi}{a},\pm\frac{\pi}{a}\right)$和布里渊区侧面中心 X 点 $\boldsymbol{k}=\left(\frac{\pi}{a},0,0\right)$，$\nabla_k E(\boldsymbol{k})=0$，$N(E)$显示出奇异性，称为 Van Hove 奇点。$X$ 点的能量为 $E=E_0-2J_1$，它所在的等能面如图 4-42 所示。

费米面

哈里森费米面构造法 在温度为绝对零度的金属中，费米能级是电子占有态和未占有态的边界面。哈里森（W. A. Harrison）提出如下近自由电子模型构造费米面的方法：这个方法分成两步：第一步先画出自由电子的费米面：(1) 利用 $E_n(\boldsymbol{k})$是倒格矢的周期函数，画出布里渊区的广延图形。(2) 用自由电子模型画出费米球。(3) 落在各相同布里渊区的费米球碎片平移一倒格矢到简约布里渊区中的等价位置。第二步由自由电子费米面过渡到近自由电子费米面必须注意下面事实：(1) 布洛赫电子与晶格周期势场的相互作用在布里渊区边界处产生能隙，(2) 可以证明费米面几乎总是与布里渊区边界面垂直交截，(3) 晶格周期势使费米面上的尖锐角隅圆滑化，(4) 费米面所包围的总体积仅仅依赖于电子浓度，而不依赖晶格相互作用的细节。



(a) (b) (c) (d)

图 21.1 二维自由电子费米面。(a) 在广延布里渊区中分布在四个布里渊区中。(b)第一布里渊区的量子态全部被电子填满；(c)第二布里渊区中碎块平移到简约区中。(d) 第三布里渊区中碎块平移到简约区中。

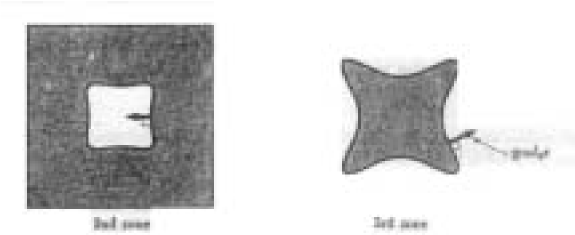


图 21.2 第二布里渊区和第三布里渊区中的费米面。晶格周期势使费米面上尖锐角隅圆滑化

电子轨道、空穴轨道和开放轨道 在静磁场中，电子在垂直于磁场的平面上沿等能曲线运动。费米面上的电子沿费米面上的一条曲线运动。环绕被充满电子能态的轨道是电子轨道；环绕空态的轨道是空穴轨道，从一个布里渊区到另一个布里渊区运动而不封闭的轨道称为开放轨道。处于近乎被充满的能带顶端的空轨道给出类空穴轨道，开放轨道对磁致电阻有重要影响。

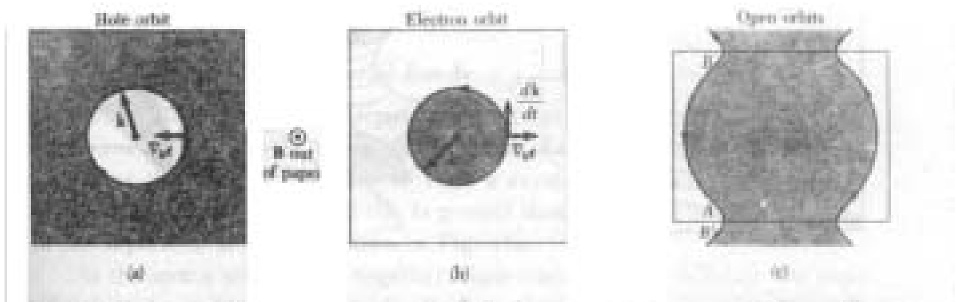


图 21.3 空穴轨道、电子轨道和开放轨道。

二价金属

二价金属在元素周期表中是紧靠在碱金属和贵金属右边的。它们受填满 d 带的影响较小。能带计算表明，对于 Zn 和 Cd，d 带完全位于导带底以下。对于水银，d 带和导带的交叠仅仅在导带底非常窄的区域。IIA 族的 Be 和 Mg 为六角密积结构；Ca 和 Sr 是面心立方结构；Ba 是体心立方结构。IIB 族的 Zn 和 Cd 为六角密积结构。对于立方晶格的 Ca、Sr 和 Ba 因为每个原胞内有两个电子，原则上似乎应该是绝缘体。在自由电子模型中，费米球和第一布里渊区有相同的体积，并且和布里渊区边界面相交。这样自由电子费米面在第一布里渊区

内有相对复杂的结构，有少部分电子在第二布里渊区。按照近自由电子模型，问题是有效晶格势即赝势是否足够强到将第二布里渊区中的电子全部收缩到第一布里渊区内，填满所有在自由电子模型中未被填充的能级。实际上所有 IIA 二价元素都是导电的碱土金属。具有三角布拉伐格子的水银要求研究 $\boldsymbol{k}$ 空间讨厌的不熟悉的几何结构。但是实验表明，在第二布里渊区有少量电子。对于六角密积结构的二价金属，每个原胞有两个原子，4 个价电子。实验数据表明它们的费米面或多或少地可以辨认出非常复杂结构的畸变，这个复杂结构是根据每个六角布拉伐格子中有 4 个电子按照自由电子模型画出的，这个结构被布喇格面切成碎片。所有六角密积结构金属的复杂特征起因于第一布里渊区六边形面上结构因子不考虑自旋轨道耦合时为零。弱周期势即赝势在中心布喇格面上自由电子能带不产生一级近似的分裂。这个事实超出了近自由电子近似：一般地说，如果自旋轨道耦合可以忽略，在六边形布喇格面上至少是二重简并的。

图 4-45 用二维正方晶格画出示意图。2N 个电子恰好填充一个布里渊区，由于能带交叠，第一布里渊区中有些空状态，第二布里渊区填充一些电子。显然，第一布里渊区中空状态 $\boldsymbol{k}$ 空间的体积等于第二布里渊区占有电子 $\boldsymbol{k}$ 空间的体积。这费米面变得比较复杂，由两部分组成。

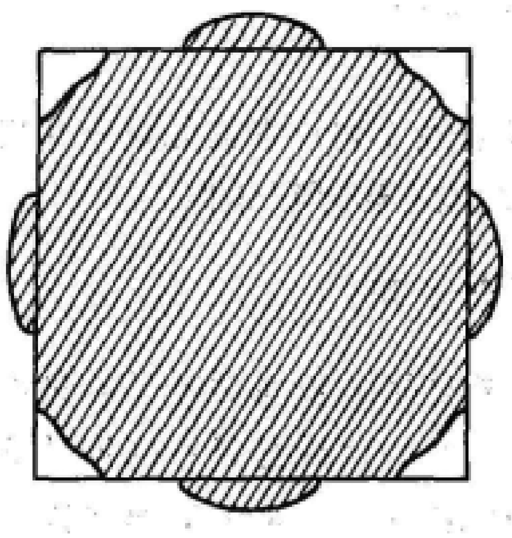


图 4－45 二价金属的费米面

三价金属 铝的费米面非常接近于每个原胞有 3 个传导电子的面心立方布拉伐格子的自由电子的费米面。可以证明这时自由电子的费米面完全处于第二、第三和第四布里渊区内。将第二布里渊区内的费米面显示在简约区中是含有未占据能级的封闭的结构，将第三布里渊区内的费米面显示在简约区中是复杂的细管状结构。将第四布里渊区内的费米面是非常少的，只有极少数占据的电子能级。弱周期势效应消除了第四布里渊区极少数电子的效应。将第三布里渊区的费米面简约成一系列不相互连结的环。

根据半经典理论铝在高磁场中霍尔系数为

$$R_H = -\frac{1}{(n_e - n_h)e}$$

其中 n_e, n_h 为费米面上包含在电子和空穴轨道单位体积的能级数。因为铝的第一布里渊区完全被电子填满，相应于占据了每个原子中的两个电子。每个原子三个价电子中剩下的一个价电子填充第二和第三布里渊区中的能级。因此：

$$n_e^{\text{II}} + n_e^{\text{III}} = \frac{n}{3}$$

这里 n 为 3 价铝金属中自由电子密度。另一方面任何布里渊区中的能级总数都可以填充每个原子的两个电子。因此

$$n_e^{\text{II}} + n_h^{\text{II}} = 2\left(\frac{n}{3}\right)$$

两式相减得到：

$$n_e^{\text{III}} - n_h^{\text{II}} = -\frac{n}{3}$$

因此，金属铝在高磁场中的霍尔系数大于零，为：

$$R_H = \frac{3}{ne} > 0$$

和实验结果一致。

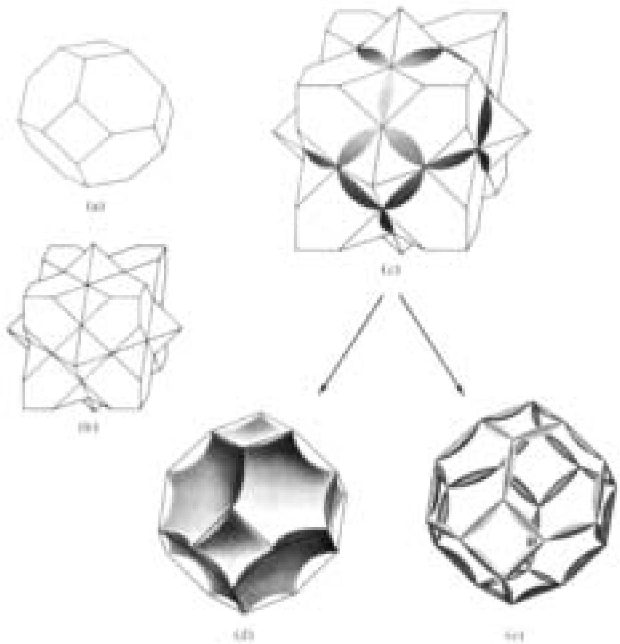


图 21.4 金属铝的费米面（a）面心立方晶体的第一布里渊区，（b）面心立方晶体的第二布里渊区，（c）三价单原子面心立方晶体的自由电子费米球，（d）第二布里渊区中的费米面平移到第一布里渊区等价位置形成的费米面，（e）第二布里渊区中的费米面平移到第一布里渊区等价位置形成的费米面。

X 射线发射谱

图 4-46 示意地画出了钠的 X 射线光子发射的能级图，按照习惯的标志，用 K 表示由于落入空的 1s 态而发射的 X 射线，用 L_{I}、L_{II} 表示由于落入空的 2s 和 2p 态而发射的 X 射线。图中最上面是钠的价电子形成的能带，带底的电子和具有最高能量 E_0 的电子发射的 X 射线光子能量显然不同，如图上所示。这就是说，价电子的能带在 X 射线发射中将表现为 X 射线的连续谱，发射谱的强度决定于（能态密度）×（发射几率）。因此发射谱比较直接地反映了价电子能带的能态密度状况。

图 4-47 中列举出了典型的结果。金属 Na、Mg、Al、石墨以及硅的谱。在低能量方面都是逐渐上升的，反映了从带底随电子能量的增加，能态密度逐渐增大；但是在高能量一端，金属的谱是陡然下降的，非金属的谱则是逐渐下降的。参考上面所指出的金属和非金属电子

填充能级的区别，就可以看到，非金属的谱的逐渐下降正是反映了电子填充到能带顶部，能态密度逐渐下降为零；而金属谱的陡然下降表明电子并不是正好填满一个能带，所以对于最高能量的电子能态密度并不为零。Mg 的 X 射线发射谱在高能量一端出现很明显的峰，它和能带重叠情况下的能态密度很相似。

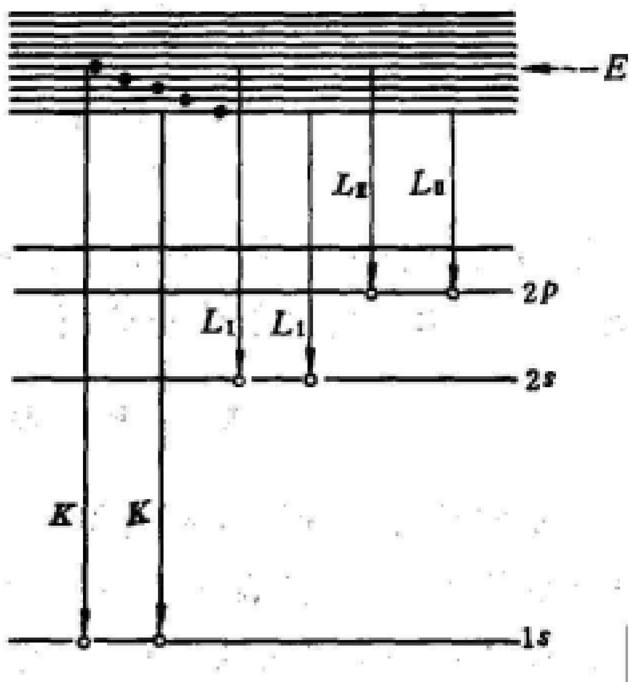


图 4-46　X 射线发射的能级图

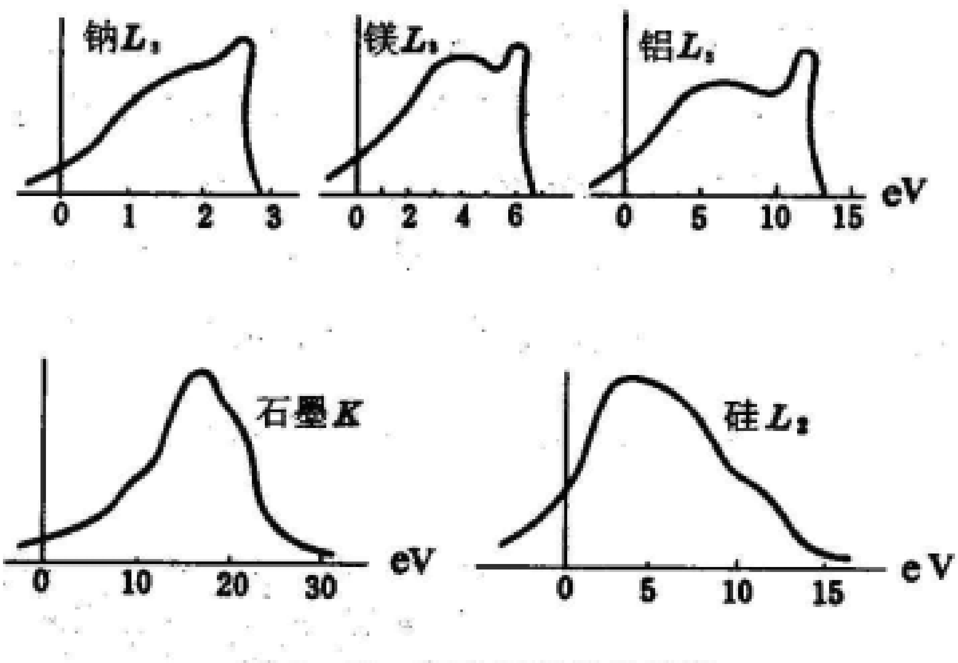


图 4-47　典型 X 射线发射谱

习题

24.1 正方点阵自由电子能量。(1) 对于一个简单正方点阵（二维），证明第一布里渊区顶点上的自由电子动能比该区侧边中心处的电子动能大一倍，(2) 对于简单立方点阵（三维）上述结果如何？(3)上述结果和二价金属的电导率可能有什么关系。

24.2 金刚石结构中的势能。(1) 证明对于金刚石结构，在 $\boldsymbol{G} = 2\boldsymbol{A}$ 时，一个点阵所感受的晶体势场的傅里叶分量 U_G 为零，其中 $\boldsymbol{A}$ 是惯用单胞相应倒格子的基矢。(2) 证明在周期点阵中波动方程通常的一级近似解中与矢量 $\boldsymbol{A}$ 末端垂直的布里渊区边界面上的能隙为零，并且证明在二级近似中该能隙不为零。

24.3 同种原子组成的二维密排结构，原子间距为 a，求：(1) 前三个布里渊区，(2) 每个原子平均有一个自由电子时的费米波矢，(3) 第一布里渊区的内切圆半径，(4) 内切圆为费米圆时平均每个原子的自由电子数，(5) 平均每个原子有两个自由电子时，简约区中费米面的图形。

24.4 求体心立方结构中，第一布里渊区的内切球和外接球分别为费米球时，各自对应的平均每个原子的自由电子数。

第二十五讲：金属的电导理论

玻尔兹曼方程

费米分布函数 $f(T)$ 是系统处于统计平衡状态时，电子占据量子态的几率。结合能带情况，我们以 $\boldsymbol{k}$ 标志运动状态，在 $d\boldsymbol{k}$ 内状态数目为 $2Vd\boldsymbol{k}/8\pi^3$，用 $f_0[E(\boldsymbol{k}),T]$表示费米函数，那么在 $d\boldsymbol{k}$ 内的电子数就等于

$$dn = f_0\left[E(\boldsymbol{k}),T\right]2Vd\boldsymbol{k}/8\pi^3$$

如果考虑单位体积内的电子数，则可以令 $V=1$，则

$$dn = f_0\left[E(\boldsymbol{k}),T\right]2d\boldsymbol{k}/8\pi^3 \qquad (6\text{-}46)$$

这种分布可以形象地表示为在 $\boldsymbol{k}$ 空间的密度分布，密度为 $2f_0[E(\boldsymbol{k}),T]/8\pi^3$。平衡分布时的电流显然等于零。具体讲由于 $E(\boldsymbol{k}) = E(-\boldsymbol{k})$, 分布密度对于 $\boldsymbol{k}$ 和$-\boldsymbol{k}$ 是对称的。而它们的电流$-q\upsilon(\boldsymbol{k})$和$-q\upsilon(-\boldsymbol{k})$相反，因此恰好抵消。

在加上一个恒定外场 $\boldsymbol{E}$ 时，很快会形成一稳定电流密度 $\boldsymbol{j}$，服从欧姆定律

$$\boldsymbol{j}=\sigma\boldsymbol{E}, \quad (\sigma = \text{电导率}) \qquad (6\text{-}47)$$

这稳定电流实际上反映，在恒定外电场作用下，电子到达一个新的定态统计分布。这种定态统计分布也可以用一个与平衡时相似的分布函数 $f(\boldsymbol{k})$来描述。单位体积内在中的电子数为 $2f(\boldsymbol{k})d\boldsymbol{k}/8\pi^3$。它们的速度为可写成$\upsilon(\boldsymbol{k})$，它们对电流密度的贡献为

$$-2q\, f(\boldsymbol{k})\upsilon(\boldsymbol{k})d\boldsymbol{k}/8\pi^3$$

积分后可得总的电流密度：

$$\boldsymbol{j} = -2q\int f(\boldsymbol{k})\upsilon(\boldsymbol{k})d\boldsymbol{k}/8\pi^3 \qquad (6\text{-}48)$$

由此，一旦确定了分布函数 $f(\boldsymbol{k})$，就可以直接计算电流密度。这种通过非平衡情况下的分布函数来研究输运过程的方法，就是分布函数法。

在电场 $\boldsymbol{E}$ 作用下，所有电子的状态变化服从

$$\frac{d\boldsymbol{k}}{dt} = -\frac{q\boldsymbol{E}}{\hbar}$$

这说明，在电场作用下，整个分布将在 $\boldsymbol{k}$ 空间以上述速度移动，这样，原来对称的分布就将偏向一边，从而形成电流。另一方面，电子碰撞的效果是使分布恢复平衡（在没有外场时，正是靠了碰撞，使系统保持平衡分布，就如同气体分子保持麦氏分布是碰撞的结果一样）。在最简单的欧姆定律理论中，我们假定，电子有一定的碰撞自由时间τ，而且，一旦遭受碰撞就完全丧生在电场中所获得的定向运动。在考虑 $\boldsymbol{k}$ 空间分布时，也可以仿照这种粗略考虑，先人为地设想所有的电子都在τ时间一齐遭受碰撞，结果使分布回到平衡状态。

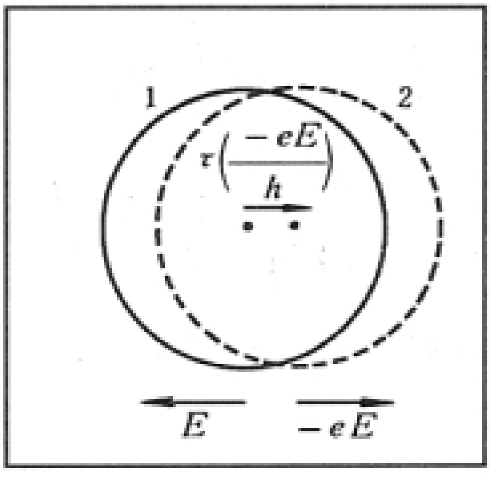


图 6－14　外场作用下的分布函数

按这样的假想，分布就将如图 6－14 所示，由 1 移至 2，经碰撞又就＝跳回 1，这样周而复始，2 偏离的距离就是τ时间内，分布所移动的距离 $\tau\left(-\frac{q\boldsymbol{E}}{\hbar}\right)$，当然，这样并没有形成稳定的分布。实际上，电子的碰撞是在不同时刻不断发生的，就会达到稳定的分布。但是，根据上述设想，仍旧可以对定态分布偏离平衡的大致情况，甚至偏离的程度 $\tau\left(-\frac{q\boldsymbol{E}}{\hbar}\right)$，得到一个初步的概念。

通过分布函数来研究输运过程，可以一般地概括成为一个关于分布函数的微分方程—玻尔兹曼方程。玻尔兹曼方程是从考察分布函数如何随时间变化而确立的。分布函数的变化有两个来源：

(1) 由外界条件所引起的统计分布在 *k* 空间的"漂移"

例如，在存在恒定电场 $\boldsymbol{E}$ 和磁场 $\boldsymbol{B}$ 时，电子的状态将按下列规律变化

$$\frac{d\boldsymbol{k}}{dt}=\frac{1}{\hbar}\left\{-q\boldsymbol{E}-q\left[\frac{1}{\hbar}\nabla_{\boldsymbol{k}}E(\boldsymbol{k})\times\boldsymbol{B}\right]\right\} \tag{6-49}$$

分布函数相应的变化，最方便是通过几何的方式来分析，把$2f(\boldsymbol{k},t)$看成是 $\boldsymbol{k}$ 空间中流体的密度，$d\boldsymbol{k}/dt$ 便是流体各点的流速。根据流体力学的连续性原理，就可以写出

$$\frac{\partial}{\partial t}[2f(\boldsymbol{k},t)]=-\nabla_{\boldsymbol{k}}\cdot\left[2f(\boldsymbol{k},t)\frac{d\boldsymbol{k}}{dt}\right]=-2\frac{d\boldsymbol{k}}{dt}\cdot\nabla_{\boldsymbol{k}}f(\boldsymbol{k},t)-2f(\boldsymbol{k},t)\nabla_{\boldsymbol{k}}\cdot\left(\frac{d\boldsymbol{k}}{dt}\right)$$

代入 $d\boldsymbol{k}/dt$ 的表达式可得上式右边第二项为零：

$$\nabla_{\boldsymbol{k}}\cdot\frac{1}{\hbar}\left\{-q\boldsymbol{E}-q\left[\frac{1}{\hbar}\nabla_{\boldsymbol{k}}E(\boldsymbol{k})\times\boldsymbol{B}\right]\right\}=-\frac{q}{\hbar^2}\left\{\nabla_{\boldsymbol{k}}\times\nabla_{\boldsymbol{k}}E(\boldsymbol{k})\cdot\boldsymbol{B}\right\}=0$$

因此，由电磁场引起的分布函数的变化为：

$$\frac{\partial f(\boldsymbol{k},t)}{\partial t}=-\frac{d\boldsymbol{k}}{dt}\cdot\nabla_{\boldsymbol{k}}f(\boldsymbol{k},t) \tag{6-50}$$

这个结果的涵义极简单，为了得到在 $\boldsymbol{k}$ 点 f 经过δt 发生的变化，只需注意，在$(t+\delta t)$到达 $\boldsymbol{k}$ 的电子，在 t 时刻必然在 $\boldsymbol{k}-\left(\frac{d\boldsymbol{k}}{dt}\right)\delta t$ 位置，因此，可以由对比同一时刻 t 在 $\boldsymbol{k}$ 和 $\boldsymbol{k}-\left(\frac{d\boldsymbol{k}}{dt}\right)\delta t$ 的分布函数值可得 $\delta f(\boldsymbol{k},t)$：

$$\delta f(\boldsymbol{k},t)=f\left(\boldsymbol{k}-\frac{d\boldsymbol{k}}{dt}\delta t,t\right)-f(\boldsymbol{k},t)=-\left[\frac{d\boldsymbol{k}}{dt}\cdot\nabla_{k}f(\boldsymbol{k},t)\right]\delta t$$

因此

$$\left[\frac{\partial f(\boldsymbol{k},t)}{\partial t}\right]_d=-\frac{d\boldsymbol{k}}{dt}\cdot\nabla_{\boldsymbol{k}}f(\boldsymbol{k},t)$$

由于分布函数 $f(\boldsymbol{k},t)$的变化完全是由 $\boldsymbol{k}$ 空间一点"漂移"到另一点的结果，因此分布函数 $f(\boldsymbol{k},t)$的这种变化，通常称为漂移项。存在温度梯度时，分布函数将与 $\boldsymbol{r}$ 空间的坐标相关，变成 $f(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r}，t)$。类似的从连续性方程分析可得：

$$\left[\frac{\partial f(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r},t)}{\partial t}\right]_d=-\upsilon(\boldsymbol{k})\cdot\nabla_{\boldsymbol{r}}f(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r},t)-\frac{d\boldsymbol{k}}{dt}\cdot\nabla_{\boldsymbol{k}}f(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r},t) \tag{6-51}$$

(2) 碰撞项

在理想的完整金属晶体中，离子处于严格周期排列的位置，布洛赫电子在离子产生的严格周期势场中运动，布洛赫电子的状态是由确定能量和确定波矢的布洛赫波函数描述的稳定态。如果考虑离子在格点附近的热振动，或者是杂质和缺陷的存在等具体原因，周期势场就被破坏，附加的偏离周期势场的势场可以看作微扰，它将使电子从一个稳定态 $\boldsymbol{k}$ 跃迁到另一个稳定态 $\boldsymbol{k}'$。即出现散射。如果只考虑自旋不变的跃迁，一般用跃迁几率函数$\Theta(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}')$来描述单位时间内由状态 $\boldsymbol{k}$ 跃迁到另一个和它自旋相同的态 $\boldsymbol{k}'$的几率。这种频繁的跃迁将引起分布函数的改变。具体考虑单位体积在 $\boldsymbol{k}$ 空间 $d\boldsymbol{k}$ 内的电子数为：

$$2f(\boldsymbol{k})d\boldsymbol{k}/8\pi^3$$

一方面这些电子将由于向所有其它状态 $\boldsymbol{k}'$跃迁而减少，在δt 时间内跃迁到 $d\boldsymbol{k}'$所包含的

状态中的数目为

$$2f(\mathbf{k},t)\frac{d\mathbf{k}}{8\pi^3}\Theta(\mathbf{k},\mathbf{k}')\frac{d\mathbf{k}'}{8\pi^3}\left[1-f(\mathbf{k}',t)\right]\delta t$$

其中 $\frac{d\mathbf{k}'}{8\pi^3}$ 表示在 $d\mathbf{k}'$内具有一定自旋的状态数目，注意自旋只能是一种。$[1-f(\mathbf{k}',t)]$表示 $\mathbf{k}'$态未被占据的几率，显然只有这些状态是空的时候，才能容许 $d\mathbf{k}$ 内电子跃迁进来。将上式对所有状态 $\mathbf{k}'$积分，就得到由于跃迁而失去电子的总数：

$$\int_{\mathbf{k}'} f(\mathbf{k},t)\left[1-f(\mathbf{k}',t)\right]\Theta(\mathbf{k},\mathbf{k}')\left(2\frac{d\mathbf{k}}{8\pi^3}\delta t\right)\frac{d\mathbf{k}'}{8\pi^3}$$

另一方面，由于从其它所有状态跃迁到 $d\mathbf{k}$ 中来的电子，使 $d\mathbf{k}$ 内的电子数增加，这一部分的表达式显然可以通过将上式中积分函数的 $\mathbf{k}$ 和 $\mathbf{k}'$对调直接写出：

$$\int_{\mathbf{k}'} f(\mathbf{k}',t)\Theta(\mathbf{k}',\mathbf{k})\left[1-f(\mathbf{k},t)\right]\left(2\frac{d\mathbf{k}}{8\pi^3}\delta t\right)\frac{d\mathbf{k}'}{8\pi^3}$$

这两部分之差就是在δt 时间内 $\mathbf{k}$ 空间 $d\mathbf{k}$ 体积内电子数 $2f(\mathbf{k},t)d\mathbf{k}/8\pi^3$ 的变化，因此得到

$$2\delta f(\mathbf{k},t)\frac{d\mathbf{k}}{8\pi^3}=(b-a)\left(2\frac{d\mathbf{k}}{8\pi^3}\delta t\right)$$

其中，$\delta f(\mathbf{k},t)$是由于散射引起的分布函数的变化，a 和 b 为：

$$b=\int_{\mathbf{k}'} f(\mathbf{k}',t)\Theta(\mathbf{k}',\mathbf{k})[1-f(\mathbf{k},t)]\frac{d\mathbf{k}'}{8\pi^3}$$

$$a=\int_{\mathbf{k}'} f(\mathbf{k},t)\Theta(\mathbf{k},\mathbf{k}')[1-f(\mathbf{k}',t)]\frac{d\mathbf{k}'}{8\pi^3} \tag{5-62}$$

因此由碰撞引起的分布函数的变化率为：

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_c=b-a \tag{6-53}$$

(3) 玻耳兹曼方程

把漂移项和碰撞项都考虑在内，就得到玻尔兹曼方程的一般表达式

$$\frac{\partial f(\mathbf{k},\mathbf{r},t)}{\partial t}=-\upsilon(\mathbf{k})\cdot\nabla_{\mathbf{r}} f(\mathbf{k},\mathbf{r},t)-\frac{d\mathbf{k}}{dt}\cdot\nabla_{\mathbf{k}} f(\mathbf{k},\mathbf{r},t)+b-a \tag{6-54}$$

对于定态问题，例如恒定的电磁场或温度梯度下的输运过程，分布函数不随时间改变，玻耳兹曼方程变成：

$$\upsilon(\mathbf{k})\cdot\nabla_{\mathbf{r}} f(\mathbf{k},\mathbf{r})+\frac{d\mathbf{k}}{dt}\cdot\nabla_{\mathbf{k}} f(\mathbf{k},\mathbf{r})=b-a \tag{6-55}$$

下面我们将具体讨论定态的导电问题，例如具体考虑一根均匀导线内的情况，分布函数与 $\mathbf{r}$ 空间的坐标 $\mathbf{r}$ 无关，同时

$$\frac{d\mathbf{k}}{dt}=-\frac{q\mathbf{E}}{\hbar}$$

这样在外电场 $\mathbf{E}$ 中，玻耳兹曼方程简化为：

$$-\frac{q}{\hbar}\mathbf{E}\cdot\nabla_{\mathbf{k}} f(\mathbf{k})=b-a \tag{6-56}$$

弛豫时间近似

碰撞项（b–a）的积分内包含着未知的分布函数，因此玻尔兹曼方程是一个积分－微分方程，在一般情况下，不能得到简单的解析形式的解。解决具体问题时，常常采用近似方法。通常广泛采用的近似方法便是假定碰撞项可以写成下列形式：

$$b-a=-\frac{f-f_0}{\tau(\mathbf{k})} \tag{6-57}$$

其中 f_0 指统计平衡时的费米分布函数，$\tau(\mathbf{k})$称为弛豫时间，是 $\mathbf{k}$ 的函数。这个假定的一般根据是考虑到碰撞促使系统向平衡态这一基本特点。如果，状态原来是不平衡的，

$$f = f_0 + (\Delta f)_0$$

$(\Delta f)_0$ 表示对平衡的偏离，当只有碰撞作用的时候，$(\Delta f)_0$ 应很快地消失。上面关于碰撞项的假定实际上是说，碰撞促使对平衡的偏离指数地消失，因为。只有碰撞作用时，

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\frac{f - f_0}{\tau(\boldsymbol{k})}$$

对 t 积分得到（注意 $t = 0$ 时，$\Delta f = f - f_0 = (\Delta f)_0$）的解是

$$\Delta f = f - f_0 = (\Delta f)_0 e^{-t/\tau}$$

我们看到，驰豫时间 τ 大致量度了恢复平衡所需的时间。

引入弛豫时间来描述碰撞项后，在外电场 $\boldsymbol{E}$ 中的玻耳兹曼方程变为：

$$-\frac{q}{\hbar}\boldsymbol{E}\cdot\nabla_{\boldsymbol{k}} f(\boldsymbol{k}) = -\frac{f - f_0}{\tau(\boldsymbol{k})} \tag{6-58}$$

这个方程的解，即为外电场 $\boldsymbol{E}$ 存在时定态的分布函数 f，它显然是外电场 $\boldsymbol{E}$ 的函数，我们将分布函数 f 按外电场 $\boldsymbol{E}$ 的幂级数展开：

$$f = f_0 + f_1 + f_2 + \cdots \tag{6-59}$$

$f_1, f_2, \cdots$ 分别表示包含 $\boldsymbol{E}$ 的一次幂、二次幂 $\cdots$ 项，零级项表示 $\boldsymbol{E} = 0$ 时的 f 值，就是统计平衡时的费米分布函数 f_0。因此：

$$-\frac{q}{\hbar}\boldsymbol{E}\cdot\nabla_{\boldsymbol{k}} f_0 - \frac{q}{\hbar}\boldsymbol{E}\cdot\nabla_{\boldsymbol{k}} f_1 - \cdots = -\frac{f_1}{\tau(\boldsymbol{k})} - \frac{f_2}{\tau(\boldsymbol{k})} - \cdots$$

方程两边 $\boldsymbol{E}$ 的同次幂的项应该相等，因此有如下确定 $f_1, f_2, \cdots$ 的方程：

$$\begin{cases} \dfrac{f_1}{\tau} = \dfrac{q}{\hbar}\boldsymbol{E}\cdot\nabla_{\boldsymbol{k}} f_0 \\ \dfrac{f_2}{\tau} = \dfrac{q}{\hbar}\boldsymbol{E}\cdot\nabla_{\boldsymbol{k}} f_1 \\ \quad\cdots \end{cases} \tag{6-60}$$

从 $\boldsymbol{E}$ 的一次幂方程得

$$f_1 = \frac{q\tau}{\hbar}\boldsymbol{E}\cdot\nabla_{\boldsymbol{k}} f_0 \tag{6-61}$$

由于费米分布函数 f_0 只是能量 $E(\boldsymbol{k})$的函数，于是：

$$f_1 = \frac{q\tau}{\hbar}\boldsymbol{E}\cdot\nabla_k E(\boldsymbol{k})\left(\frac{\partial f_0}{\partial E}\right) = q\tau\,\boldsymbol{E}\cdot\boldsymbol{\upsilon}(\boldsymbol{k})\left(\frac{\partial f_0}{\partial E}\right) \tag{6-62}$$

一般电导问题中，电流与电场成正比，服从欧姆定律，从一般理论的观点，这相当于弱场的情况。此时，分布函数只需要考虑到 $\boldsymbol{E}$ 的一次幂，即：

$$f = f_0 + f_1$$

金属电导率

在外电场中金属的电流密度可以直接由分布函数得到

$$\boldsymbol{j} = -q\int 2f\boldsymbol{\upsilon}(\boldsymbol{k})\,d\boldsymbol{k}/8\pi^3 = -q\int 2f_0\boldsymbol{\upsilon}(\boldsymbol{k})\,d\boldsymbol{k}/8\pi^3 - q\int 2f_1\boldsymbol{\upsilon}(\boldsymbol{k})\,d\boldsymbol{k}/8\pi^3$$

第一项是平衡分布的电流密度，等于零。将(6-62)所求得的 f_1 代入上式得

$$\boldsymbol{j} = -2q^2\int \tau\boldsymbol{\upsilon}(\boldsymbol{k})[\boldsymbol{\upsilon}(\boldsymbol{k})\cdot\boldsymbol{E}]\frac{\partial f_0}{\partial E}\,d\boldsymbol{k}/8\pi^3 \tag{6-63}$$

这就是欧姆定律的一般公式。用分量表示：

$$j_\alpha = \sum_\beta \sigma_{\alpha\beta}E_\beta \tag{6-64}$$

其中：

$$\sigma_{\alpha\beta} = -2q^2\int \tau(\boldsymbol{k})\upsilon_\alpha(\boldsymbol{k})\upsilon_\beta(\boldsymbol{k})\frac{\partial f_0}{\partial E}\,d\boldsymbol{k}/8\pi^3 \tag{6-65}$$

是电导率二阶张量的分量。根据费米分布函数的性质，因为被积函数中出现 $\frac{\partial f_0}{\partial E}$，因此对积

分的贡献主要来自费米能级附近，也就是说，金属的电导率主要取决于费米能级附近电子的跃迁。这和费米冻结的物理图象是一致的。

对于各向同性的立方晶格金属，假设导带电子可以用单一的有效质量 m^* 来描述：

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \tag{6-66}$$

由(6-60)得到

$$\upsilon_\alpha = \frac{1}{\hbar}\frac{\partial}{\partial k_\alpha}E(\boldsymbol{k}) = \frac{\hbar k_\alpha}{m^*}$$

同时，各向同性的情况意味着 $\tau(\boldsymbol{k})$与 $\boldsymbol{k}$ 的方向无关，因此，在

$$\sigma_{\alpha\beta} = -2q^2\int\left(\frac{\hbar}{m^*}\right)^2 k_\alpha k_\beta \tau(\boldsymbol{k})\frac{\partial f_0}{\partial E}d\boldsymbol{k}/8\pi^3$$

的积分中除去 k_α，k_β以外，其余因子都是球对称的，只要$\alpha \neq \beta$，积分内函数是奇函数，所以积分后

$$\sigma_{\alpha\beta} = 0 \qquad (\alpha \neq \beta)$$

同样，由于对称，$\sigma_{11} = \sigma_{22} = \sigma_{33}$，此时电导率的二价张量变成一个标量：

$$\begin{aligned}\sigma_0 = \sigma_{11} = \sigma_{22} = \sigma_{33} &= \frac{1}{3}(\sigma_{11}+\sigma_{22}+\sigma_{33}) \\ &= -\frac{2q^2}{3}\int\frac{\hbar^2}{m^{*2}}\left(k_1^2+k_2^2+k_3^2\right)\tau(k)\left(\frac{\partial f_0}{\partial E}\right)d\boldsymbol{k}/8\pi^3 \\ &= \frac{2q^2}{3}\int\frac{\hbar^2k^2}{m^{*2}}\tau(k)\left(-\frac{\partial f_0}{\partial E}\right)d\boldsymbol{k}/8\pi^3\end{aligned}$$

由于被积函数与 k 方向无关，采用极坐标对θ，φ积分，则得

$$\sigma_0 = \frac{8\pi q^2}{3}\int\frac{\hbar^2k^4}{m^*}\tau(k)\left(-\frac{\partial f_0}{\partial E}\right)dk/8\pi^3 = \frac{q^2}{3\pi^2 m^*}\int\left[k^3\tau(k)\right]\left(-\frac{\partial f_0}{\partial E}\right)dE$$

根据包含$\left(-\frac{\partial f_0}{\partial E}\right)$积分的性质，如果忽略$\left(\frac{k_B T}{E_F^0}\right)^2$以及高次项，积分的结果就等于取积分内方括号中函数在 E_F^0 处的值。

$$\sigma_0 = \frac{q^2}{m^*}\frac{k_0^3\tau(k_0)}{3\pi^2} \tag{6-67}$$

其中

$$E_F^0 = \frac{\hbar^2 k_0^2}{2m^*}$$

等能面内包含的状态数应该对于总电子数

$$2\times\frac{V}{8\pi^3}\times\frac{4}{3}\pi k_0^3 = N$$

因此

$$\frac{k_0^3}{3\pi^2} = \frac{N}{V} = n$$

n 为金属中的电子密度，由此(6-67)可以最后写成

$$\sigma_0 = \frac{nq^2\tau(E_F)}{m^*} \tag{6-68}$$

这个结果和最简单的经典电子论的结果相似，其中弛豫时间代替了经典电子论中的自由碰撞时间，有效质量代替了电子质量。

各向同性弹性散射和驰豫时间

上节引入的弛豫时间$\tau(\boldsymbol{k})$具有复杂的性质，弛豫时间方法的根据如何以及τ本身的大小由什么决定，都很不明显。在这种情况下，考虑一个可以具体导出驰豫时间的特例是很有意义的。晶格各向同性而且电子散射是弹性的情况，正是这样一个特例。首先，它的能带是各向同性的，这就是说，$E(\boldsymbol{k})$与 $\boldsymbol{k}$ 的方向无关，只是 $\boldsymbol{k}$ 的函数，$\boldsymbol{k}$ 空间的等能面是一些围绕原点的同心球面。其次，散射是弹性的，$\boldsymbol{k}$ 只跃迁到相同能量的 $\boldsymbol{k}'$状态，即

$$\text{如果 } E(\boldsymbol{k})\neq E(\boldsymbol{k}')\text{，则 } \Theta(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}')=0 \tag{6-69}$$

另外，由于散射是由晶体引起的，各向同性的要求还意味着，$\Theta(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}')$不应依赖于 $\boldsymbol{k}$ 和 $\boldsymbol{k}'$各自在晶体中的方向，最多只能依赖于它们之间的夹角。

概括地说，跃迁只能发生在同一球形等能面上两点 $\boldsymbol{k}$ 和 $\boldsymbol{k}'$之间，而且几率的大小只与两个矢径的夹角有关，从这里也可以看出

$$\Theta(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}')=\Theta(\boldsymbol{k}',\boldsymbol{k}) \tag{6-70}$$

实际上这个关系对一切弹性散射的跃迁都成立，与各向同性没有直接关系，从量子力学看，这是由于两个态间的跃迁矩阵元的平方值是对称的，另一方面它体现了统计物理中的细致平衡原理。

现在具体考虑玻尔兹曼方程

$$-\frac{q}{\hbar}\boldsymbol{E}\cdot\nabla_{\boldsymbol{k}}f(\boldsymbol{k})=b-a \tag{6-71}$$

其中，碰撞项具体写出来为

$$\begin{aligned}b-a&=\int_{\boldsymbol{k}'}\left\{f(\boldsymbol{k}',t)\Theta(\boldsymbol{k}',\boldsymbol{k})\left[1-f(\boldsymbol{k},t)\right]-f(\boldsymbol{k}',t)\Theta(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}')\left[1-f(\boldsymbol{k}',t)\right]\right\}d\boldsymbol{k}'/8\pi^3\\&=\int\Theta(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}')\left[f(\boldsymbol{k}',t)-f(\boldsymbol{k},t)\right]d\boldsymbol{k}'/8\pi^3\end{aligned} \tag{6-72}$$

由于$\Theta(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}')$的对称性积分中 f 的交乘项互相抵消掉，仍旧采用按电场 $\boldsymbol{E}$ 展开的方法，令

$$f=f_0+f_1+f_2+\cdots$$

f_0代入到(6-71)，右方碰撞项显然为零，而 f_0 代入。的左方，f_1 代入到(6-71)的右方，得到一级方程

$$-\frac{q}{\hbar}\boldsymbol{E}\cdot\nabla_{\boldsymbol{k}}f_0(\boldsymbol{k})=\int\Theta(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}')\left[f_1(\boldsymbol{k}',t)-f_1(\boldsymbol{k},t)\right]d\boldsymbol{k}'/8\pi^3$$

由于 f_0 只是 $E(\boldsymbol{k})$的函数，左端可以写成

$$\frac{q}{\hbar}\boldsymbol{E}\cdot\nabla_{\boldsymbol{k}}E(\boldsymbol{k})\left(-\frac{\partial f_0}{\partial E}\right)=\frac{q}{\hbar}\boldsymbol{E}\cdot\boldsymbol{k}\frac{1}{k}\frac{dE}{dk}\left(-\frac{\partial f_0}{\partial E}\right)$$

其中我们考虑了 $E(\boldsymbol{k})$只是 k 的函数。选 x 坐标沿 $\boldsymbol{E}$ 方向，方程可以写成

$$\frac{qE}{\hbar}k_x\frac{1}{k}\frac{dE}{dk}\left(-\frac{\partial f_0}{\partial E}\right)=\int\Theta(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}')\left[f_1(\boldsymbol{k}')-f_1(\boldsymbol{k})\right]d\boldsymbol{k}'/8\pi^3 \tag{6-73}$$

左端的形式说明，碰撞项的积分结果，必须具有 k_x 乘上一个只依赖于 $\boldsymbol{k}$ 的函数的特殊形式。我们将直接验证，如果 f_1 取这样形式的试用解

$$f_1(\boldsymbol{k})=k_x\varphi(E) \tag{6-74}$$

其中φ为 E 的函数，就恰好能满足这一要求，E 是 $\boldsymbol{k}$ 的函数，因此$\varphi(E)$实际是一个 $\boldsymbol{k}$ 的函数。

把试用解代入碰撞项得到

$$\int\Theta(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}')\left[f_1(\boldsymbol{k}')-f_1(\boldsymbol{k})\right]d\boldsymbol{k}'/8\pi^3=\int\Theta(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}')\left[\varphi(E')k_x'-\varphi(E)k_x\right]d\boldsymbol{k}'/8\pi^3$$

此处 E'表示 $E(k')$，如果 $E(\boldsymbol{k})\neq E(\boldsymbol{k}')$，则$\Theta(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}')=0$，因此可以在积分中，以$\varphi(E)$代替$\varphi(E')$而不影响结果。又由于$\varphi(E)$与 $\boldsymbol{k}'$无关可以提到积分之外，这样就得到

$$\varphi(E)\left[\int\Theta(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}')(\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{k})d\boldsymbol{k}'/8\pi^3\right]_x$$

在这个式子里我们首先考虑矢量积分，然后取它的 x 分量，这显然不会影响结果。由于 $\boldsymbol{k}\neq\boldsymbol{k}'$时$\Theta(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}')=0$，上面对 $\boldsymbol{k}'$的积分有贡献的实际上来自与 $\boldsymbol{k}$ 同一等能球面上的各点。假若

采用以 $\boldsymbol{k}$ 为极轴的极坐标，令η表示夹角，如图 6-16 并且把($\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{k}$)分解为垂直和平行 $\boldsymbol{k}$ 的分量 $\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{k}=(\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{k})_{\perp}+(\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{k})_{/\!/}$。

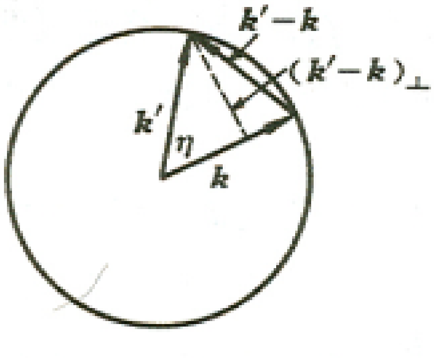


图 6－16

如果环绕极轴的积分，由于$\Theta(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}')$不变，因此它只依赖于$\eta$，只考虑($\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{k}$)平行分量。平行分量数值为($k-k\cos\eta$)，方向与 $\boldsymbol{k}$ 相反，因此可以写成$(\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{k})_{/\!/}=-\boldsymbol{k}(1-\cos\eta)$，积分中的($\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{k}$)用这个平行分量代替，碰撞项最后写成

$$\int\Theta(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}')\left[f_1(\boldsymbol{k}')-f_1(\boldsymbol{k})\right]d\boldsymbol{k}'/8\pi^3=-\varphi(E)\left[\boldsymbol{k}\int\Theta(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}')(1-\cos\eta)\,d\boldsymbol{k}'/8\pi^3\right]_x$$

$$=-k_x\varphi(E)\left[\int\Theta(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}')(1-\cos\eta)\,d\boldsymbol{k}'/8\pi^3\right]=-\frac{f-f_0}{\tau(\boldsymbol{k})}\tag{6-75}$$

首先，这个结果说明所选试用解 $f_1(\boldsymbol{k})=k_x\varphi(E)$满足了前面所说的要求。因为(6-75)中的积分形式上虽然是 k 的函数，但是，由于$\Theta(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}')$实际上只依赖于 $\boldsymbol{k}'$，$\boldsymbol{k}$ 的夹角η，与它们各自的方向无关，因此在对 $\boldsymbol{k}'$各方向积分后，就不再依赖于 $\boldsymbol{k}$ 的方向，而只是 k 的函数。这样整个碰撞项便成为 k_x 乘上一个 k 的函数。

另一方面，(6-75)中实际上已直接给出了驰豫时间。由于积分前函数

$$k_x\varphi(E)=f_1=f-f_0$$

所以，上述结果表明碰撞项可以写成

$$\int\Theta(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}')\left[f_1(\boldsymbol{k}')-f_1(\boldsymbol{k})\right]d\boldsymbol{k}'/8\pi^3=-\frac{f-f_0}{\tau(\boldsymbol{k})}\tag{6-76}$$

其中

$$\frac{1}{\tau(\boldsymbol{k})}=\int\Theta(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}')(1-\cos\eta)\,d\boldsymbol{k}'/8\pi^3\tag{6-77}$$

如果忽略掉($1-\cos\eta$)因子，积分将表示在 $\boldsymbol{k}$ 状态被散射的总的几率，因而，上式表示的驰豫时间是电子的自由碰撞时间。($1-\cos\eta$)因子的作用可以这样分析：如果散射是小角度的，即 $\boldsymbol{k}'$和 $\boldsymbol{k}$ 很接近，η很小，($1-\cos\eta$)很小。因此在积分中的贡献很小；相反，如果散射角很大，例如$\eta\approx\pi$，即 $\boldsymbol{k}$ 在散射中几乎反向，这时($1-\cos\eta$)值最大，因此这样的散射在积分中贡献也最大。($1-\cos\eta$)因子实际上反映了各种不同的散射对电阻的贡献不同，小角度散射影响小，大角度散射影响大。这一点，从简单的电子论也可以理解的。例如电子遭受碰撞后，如果运动方向只有很小的改变，那么，它的定向运动可以说在碰撞中并未完全失掉，而是在很大程度上被保留了，这样的碰撞显然对电阻的影响是很小的。

习题

6.5 如果弛豫时间$\tau(\boldsymbol{k})$为一与 $\boldsymbol{k}$ 无关的常数，说明在电场中的一级近似解 f_0+f_1，实际表明整个平衡分布在 $\boldsymbol{k}$ 空间平移了一定的距离。

第二十六讲：金属的电导理论（下）

晶格散射和电导

在前节的特例中，导出了驰豫时间和散射几率之间的具体关系式，如果了解散射的机制并计算出散射的几率，就可以计算驰豫时间τ 和电导率。能带理论提供了解决散射机制的前提。在理想的完全规则排列的原子的周期场中，电子将处于确定的 $\boldsymbol{k}$ 态，不会发生跃迁。因此，也就没有电阻可言。但是实际上原子并不静止地停留在格点上，由于不断地热振动，原子经常偏离格点，原子偏离格点的影响，可以看做是对周期场的微扰，从而引起电子的跃迁，这种散射机制常称为晶格散射。

首先具体考察在 $\boldsymbol{R}_n$ 格点上的原子，位移为μ_n 时将引起怎样的微扰。令 $V(\boldsymbol{r})$表示一个原子的势场，那么处于格点 $\boldsymbol{R}_n$ 上原子的场为 $V(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_n)$，当它的位移为$\mu_n$ 时，假设势场本身并未变化，只是随原子位移了μ_n，则势场应写为 $V[\boldsymbol{r}-(\boldsymbol{R}_n+\mu_n)]$，两者相减得到原子位移引起的势场变化

$$\delta V_n = V\left[\boldsymbol{r}-\left(\boldsymbol{R}_n-\mu_n\right)\right]-V\left(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_n\right)\approx \mu_n\cdot\nabla V\left(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_n\right) \tag{6-78}$$

其中，把 V 在 $\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_n$ 点附近按μ_n 作级数展开，并保留到一级项。

原子的热振动采取格波的形式，具体考虑简单格子的情况，只有声学波。并以弹性波近似代替声学波。原子的位移μ_n 用如下形式表示

$$\mu_n = A\boldsymbol{e}\cos\left(\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_n-\omega t\right) \tag{6-79}$$

式中 $\boldsymbol{e}$ 表示振动方向上的单位矢量。A 为振幅。在各向同性的介质中，存在横波和纵波，对于横波 $\boldsymbol{e}\perp\boldsymbol{q}$，对于纵波 $\boldsymbol{e}\,/\!/\,\boldsymbol{q}$。弹性波具有恒定的速度，即对于横波 $c=c_t$，对于纵波 $c=c_l$，根据(6-78)和(6-79)立刻可以写出由一个格波引起的整个晶格中的势场变化

$$\begin{aligned}\Delta H &= \sum_n \delta V_n \approx -\sum_n \mu_n\cdot\nabla V\left(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_n\right) = -A\sum_n \cos\left(\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_n-\omega t\right)\boldsymbol{e}\cdot\nabla V\left(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_n\right)\\ &= -\frac{1}{2}Ae^{-i\omega t}\sum_n e^{i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_n}\boldsymbol{e}\cdot\nabla V\left(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_n\right)-\frac{1}{2}Ae^{i\omega t}\sum_n e^{-i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_n}\boldsymbol{e}\cdot\nabla V\left(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_n\right)\end{aligned} \tag{6-80}$$

ΔH 可以看作是一个微扰根据量子力学的微扰理论，将引起本征态之间的跃迁。根据(6-80)，从 $\boldsymbol{k}$ 到 $\boldsymbol{k}'$的跃迁几率可以写成

$$\begin{aligned}\Theta\left(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}'\right) = \frac{2\pi^2}{\hbar}\Bigg\{&\left|\langle\boldsymbol{k}'|-\frac{1}{2}A\sum_n e^{i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_n}\boldsymbol{e}\cdot\nabla V\left(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_n\right)|\boldsymbol{k}\rangle\right|^2\delta\left|E\left(\boldsymbol{k}'\right)-E\left(\boldsymbol{k}\right)-\hbar\omega\right|\\ &+\left|\langle\boldsymbol{k}'|-\frac{1}{2}A\sum_n e^{i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_n}\boldsymbol{e}\cdot\nabla V\left(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_n\right)|\boldsymbol{k}\rangle\right|^2\delta\left|E\left(\boldsymbol{k}'\right)-E\left(\boldsymbol{k}\right)+\hbar\omega\right|\Bigg\}\end{aligned} \tag{6-81}$$

式中δ-函数说明，电子能量在跃迁中是不守恒的，或者说，电子被格波的散射不是完全弹性的，即

$$\begin{aligned}E\left(\boldsymbol{k}'\right)&=E\left(\boldsymbol{k}\right)+\hbar\omega(\text{吸收声子})\\ E\left(\boldsymbol{k}'\right)&=E\left(\boldsymbol{k}\right)-\hbar\omega(\text{发射声子})\end{aligned} \tag{6-82}$$

电子能量的增减显然来自晶格振动，而 $\hbar\omega$正是格波振动能量的量子（声子），因此说晶格的散射总是伴随声子的吸收或发射。但是，声子的能量是极小的，按照德拜理论，最高声子的能量就等于 $k_B\Theta_D$，对于德拜温度Θ_D=200K，只有 1/100eV 的数量级，仅仅是费米面上电子能量的千分之几，因此散射接近完全弹性。

现在具体考虑决定吸收和发射几率的矩阵元

$$\begin{aligned}&\frac{A}{2}\langle\boldsymbol{k}'|\sum_n e^{\pm i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_n}\boldsymbol{e}\cdot\nabla V\left(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_n\right)|\boldsymbol{k}\rangle\\ &=\frac{A}{2}\frac{1}{N}\sum e^{\pm i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_n}\int e^{-i(\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{k})\cdot\boldsymbol{r}}\mu_{\boldsymbol{k}'}^*\left(\boldsymbol{r}\right)\mu_{\boldsymbol{k}}\left(\boldsymbol{r}\right)\boldsymbol{e}\cdot\nabla V\left(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_n\right)d\boldsymbol{r}\end{aligned}$$

其中，把归一化的函数写成

$$\psi_{\boldsymbol{k}}\left(\boldsymbol{r}\right)=\frac{1}{\sqrt{N}}e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}\mu_{\boldsymbol{k}}\left(\boldsymbol{r}\right)$$

N 为所考虑的有限晶格的原胞数，这样归一化使$\left|\mu_{\boldsymbol{k}}\left(\boldsymbol{r}\right)\right|^2$ 平均值为 $1/\upsilon_0$，υ_0 为原胞体积。引入新积

分变量$\zeta = \boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_n$。在积分中，周期性函数中的 $\boldsymbol{r}$ 可以直接为ζ代替，只有指数函数增加一个常数因子 $e^{-i(\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{k})\cdot\boldsymbol{R}_n}$，这样矩阵元就可以写成

$$\frac{A}{2}\left(\boldsymbol{e}\cdot\boldsymbol{I}_{\boldsymbol{kk}'}\right)\left[\frac{1}{N}\sum_n e^{-i(\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{k}\mp\boldsymbol{q})\cdot\boldsymbol{R}_n}\right] \tag{6-83}$$

其中 $\boldsymbol{I}_{\boldsymbol{kk}'}$表示原来加式中各项共同的积分，

$$\boldsymbol{I}_{\boldsymbol{kk}'} = \int e^{i(\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{k})\cdot\zeta}\mu^*_{\boldsymbol{k}'}(\zeta)\mu_{\boldsymbol{k}}(\zeta)\nabla V(\zeta)\,d\zeta \tag{6-84}$$

可以这样大致估计 $\boldsymbol{I}_{\boldsymbol{kk}'}$的数值大小：$V(\zeta)$（即原子场）基本上限制在一个原胞大小的范围，因此，以上体积分$\int d\zeta\approx$原胞体积υ_0，而 $\mu^*_{\boldsymbol{k}'}(\zeta)\mu_{\boldsymbol{k}}(\zeta)$ 平均值为 $1/\upsilon_0$，指数函数≈ 1，所以积分一般地代表∇V的数量大小。

特别重要的是矩阵元中的连加式

$$\sum_n e^{-i(\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{k}\mp\boldsymbol{q})\cdot\boldsymbol{R}_n}$$

这个加式和前章讨论微扰矩阵元时遇到的加式完全相似，同样的分析证明，如果

$$\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{k}\mp\boldsymbol{q} = \boldsymbol{G}_n \quad \left(\boldsymbol{G}_n\text{为倒格矢}\right) \tag{6-85}$$

则有

$$\frac{1}{N}\sum_n e^{-i(\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{k}\mp\boldsymbol{q})\cdot\boldsymbol{R}_n} = 1$$

其它情况，加式等于零。上述结果给出跃迁几率不等于零的条件。首先只考虑 $\boldsymbol{G}_n = 0$ 的情况，即

$$\boldsymbol{k}' = \boldsymbol{k} \pm \boldsymbol{q} \tag{6-86}$$

的情形。±符号分别对应于吸收和发射声子的跃迁。(6-86)乘上普朗克常数得到

$$\hbar\boldsymbol{k}' = \hbar\boldsymbol{k} + \hbar\boldsymbol{q} \qquad \text{（吸收声子）}$$

$$\hbar\boldsymbol{k}' = \hbar\boldsymbol{k} - \hbar\boldsymbol{q} \qquad \text{（发射声子）} \tag{6-87}$$

把(6-86)改写成 $\boldsymbol{k}' - \boldsymbol{k} = \pm\boldsymbol{q}$，只要 $\boldsymbol{k}' - \boldsymbol{k}$ 是一个在第一布里渊区内的矢量，满足上式的 $\boldsymbol{q}$ 是存在的。只有当 $\boldsymbol{k}'$，$\boldsymbol{k}$ 的数值相当大，而且散射角（即 $\boldsymbol{k}'$与 $\boldsymbol{k}$ 的夹角η）也相当大，以致 $\boldsymbol{k}' - \boldsymbol{k}$ 已经在第一布里渊区之外，如图 6-17 所示，这时(6-86)已无从满足。在这种情况下，总可以找到一定的 $\boldsymbol{G}_n$，而且是唯一的，使 $\boldsymbol{k}' - \boldsymbol{k} - \boldsymbol{G}_n$ 回第一布里渊区内，如图 6-17 所示。从而确定满足(6-85)的 $\boldsymbol{q}$ 值。通常把 $\boldsymbol{G}_n = 0$ 的散射过程，称为正规过程或 N 过程，而把 $\boldsymbol{G}_n \neq 0$ 的散射过程，称为反转过程或 U 过程。

由于对应于每一个 $\boldsymbol{q}$ 实际上存在一个纵波，两个横波，因此对于一定的跃迁 $\boldsymbol{k}\to\boldsymbol{k}'$，无论吸收或发射声子，都可以由这三个独立振动引起。如果以 A_j 和 $\boldsymbol{e}_j$ $(j = 1,2,3)$分别标志它们的振幅和振动方向，归纳(6-81)，(6-83)，(6-85)，相应的跃迁几率可以写为

$$\Theta(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}')_{\pm j} = \frac{\pi^2\left|A_j\right|^2}{\hbar}\left|\boldsymbol{e}\cdot\boldsymbol{I}_{\boldsymbol{kk}'}\right|^2\delta(E'-E) \tag{6-88}$$

振幅的平方平均值可以由平均热振动能写出。振动位移

$$\mu_n = A\boldsymbol{e}\cos\left(\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_n - \omega t\right)$$

对时间求微商，可以直接写出原子的动能

$$\frac{1}{2}M\left|\dot{\mu}_n\right|^2 = \frac{MA_j^2}{2}\omega_j^2\sin^2\left(\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_n - \omega_j t\right)$$

M 为原子质量，对时间求平均，正弦项等于 1/2，考虑所有 N 个原子得到振动动能等于

$$\frac{NMA_j^2}{4}\omega_j^2$$

在足够高的温度下（大于德拜温度），应用经典的能量均分定理，上式应等于 $k_BT/2$，从而得到

$$A_j^2 = \frac{2k_BT}{NM\omega_j^2} = \frac{2k_BT}{NMc_j^2\left|\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{k}\right|^2} \tag{6-89}$$

其中，把频率ω_j以弹性波速表示

$$\omega_j = c_j q = c_j\left|\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{k}\right| \tag{6-90}$$

把振幅表达式(6-89)代入几率公式(6-88)，并且对吸收和发射三种振动声子的几率都加在一起，得到由 $\boldsymbol{k}\to\boldsymbol{k}'$的跃迁总几率

$$\Theta(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}')=\frac{2\pi^2 k_B T}{NM\hbar\bar{c}^2}\sum_j\left|\frac{\bar{c}}{c_j}\frac{1}{|\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{k}|}\boldsymbol{e}\cdot\boldsymbol{I}_{\boldsymbol{kk}'}\right|^2\delta(E-E') \tag{6-91}$$

其中为了下面数值估计的方便，引入了一个平均弹性波速$\bar{c}$，用 J^2 表示上式中的加式

$$J^2(E,\eta)=\sum_j\left|\frac{\bar{c}}{c_j}\frac{1}{|\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{k}|}\boldsymbol{e}\cdot\boldsymbol{I}_{\boldsymbol{kk}'}\right|^2 \tag{6-92}$$

对于各向同性的晶体模型，J 表示在 E 等能面上的散射，它只决定于散射角η。对它的数值也可以做粗略的估计：已经指出 $\boldsymbol{I}_{\boldsymbol{kk}'}$一般反映原子场 V 的梯度的大小，而$|\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{k}|$对于费米面上的电子，数量级≈$1/a$（$a$ 为原胞的线度），所以

$$\frac{1}{|\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{k}|}\boldsymbol{I}_{\boldsymbol{kk}'}\approx a\nabla V$$

反映原子场在整个原胞内变化的幅度，因此粗略估计，J 应当是几个电子伏的数量级。

把几率的表达式(6-91)、(6-92)代入上节驰豫时间公式(6-77)，得到

$$\frac{1}{\tau(\boldsymbol{k})}=\frac{2\pi^2 k_B T}{NM\hbar\bar{c}^2}\int\delta(E-E')J^2(E,\eta)(1-\cos\eta)2\pi\sin\eta d\eta\frac{\boldsymbol{k}'^2 d\boldsymbol{k}'}{8\pi^3}$$

前节一贯考虑 V＝1，因此把本节的结果用于上节的公式时，也应该取 V＝1，这就是说，公式中的 N 应表示单位体积内所包含的原胞数。在积分中，改换以能量 E'代替 k'为积分变量得

$$\begin{aligned}\frac{1}{\tau(\boldsymbol{k})}&=\frac{k_B T}{8\pi NM\hbar\bar{c}^2}\int\delta(E-E')J^2(E,\eta)(1-\cos\eta)2\pi\sin\eta d\eta\times\boldsymbol{k}'^2\left(\frac{dE'}{d\boldsymbol{k}'}\right)^{-1}dE\\&=\frac{k_B T}{8\pi NM\hbar\bar{c}^2}k^2\left(\frac{dE}{dk}\right)^{-1}\int J^2(E,\eta)(1-\cos\eta)2\pi\sin\eta d\eta\end{aligned} \tag{6-93}$$

这个驰豫时间公式包含了两个重要结论：

1）上式说明 $1/\tau$ 和绝对温度成正比（当 $T>\Theta_D$ 时），这就解决了在经典理论中长期得不到解释的金属电阻与温度成正比的事实。从前面的推导可以看出，一般金属的电阻是由于原子的热振动对电子的散射跃迁的，散射几率与原子位移的平方成正比，而后者在足够高的温度与 T 成正比。

2）其次，在各向同性情形中，能态密度可以写为

$$N(E)=2\times\frac{4\pi k^2\Delta k}{\Delta E}\frac{1}{8\pi^3}=\frac{k^2}{\pi^2}\left(\frac{dE}{dk}\right)^{-1} \tag{6-94}$$

从 $1/\tau$ 的公式可以看到，它和能态密度成正比。前面曾经指出，根据能带理论，过渡金属的一个重要特征在于 d 能带有很高的能态密度，上面的结论一般地说明了过渡金属具有高电阻的事实。

3）在低温时，经典的能量均分定律不再适用。对于 $\hbar\omega>>k_BT$ 时，晶格振动的平均能量随温度呈 $e^{-\hbar\omega/k_BT}$ 衰减。因此，在极低温下，只有那些低频的振动，也就是长声学波，才可能对散射有贡献。而且随着温度的减低，有贡献的晶格振动的模式的数量不断减少。根据德拜比热理论可知，在低温极限，三维晶体中有贡献的晶格振动模式数正比于 T^3；同时，由于这些振动是长波，q 值很小，它们的散射是小角散射，小角散射对电阻的贡献小，它们对 $1/\tau$ 的贡献随减小 T^2。考虑上述两方面的原因，金属电阻率在低温极限将随 T^5 变化。有相当数量的金属在低温下的电阻率—温度关系中呈现出 T^5 的规律。

马德森定则

合金是固态溶体，其主要的一种元素可以认为是溶剂，其它含量较少的元素可看作溶质。合金的组分一般用原子百分比表示，它和合金的物理性质有密切的关系。对于不含过渡金属元素的金属固溶体，有几条经验规律。马德森（A. Mathiessen）和佛特（C. Vogt）提出，如果固溶体中溶质原子的浓度较小，以致可以忽略它们之间的相互影响，则固溶体的电阻率可以写成两部分：

$$\rho=\rho_i+\rho_m(T)$$

ρ_i 为与溶质含量有关的部分；$\rho_m(T)$则是与温度有关的部分，表示溶剂金属的电阻率，决定于晶格散射。当杂质浓度较小时，可以认为晶格振动和电离杂质的散射作用是相互独立的。电子从 $\boldsymbol{k}$ 态跃迁到 $\boldsymbol{k}'$ 态的散射几率是这两种机制散射几率之和:

$$\Theta(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}')=\Theta_{\rm L}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}')+\Theta_{\rm I}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}')$$

也可以写成弛豫时间的倒数和：

$$\frac{1}{\tau}=\frac{1}{\tau_L}+\frac{1}{\tau_I}$$

由此可得马德森定则。马德森定则成立的条件为：晶格散射是弹性的，晶格振动不影响溶质引起的微扰势；溶质原子不影响晶格振动，不影响晶体中传导电子的数目。在低温下，$\rho_m(T)\to 0$，只剩下ρ_i，因此ρ_i通常称为剩余电阻率。

近藤效应

在非磁性简单金属（如 Cu、Ag、Au、Mg、Zn 等）中掺入微量的 3d 壳层不满的磁性杂质（如 Fe、Mn、V、Mo 等）称为稀释磁性合金。这类材料大都在低温下观察到电阻随温度变化曲线上出现极小值，最初人们无法对此做出解释，就称为电阻反常现象。

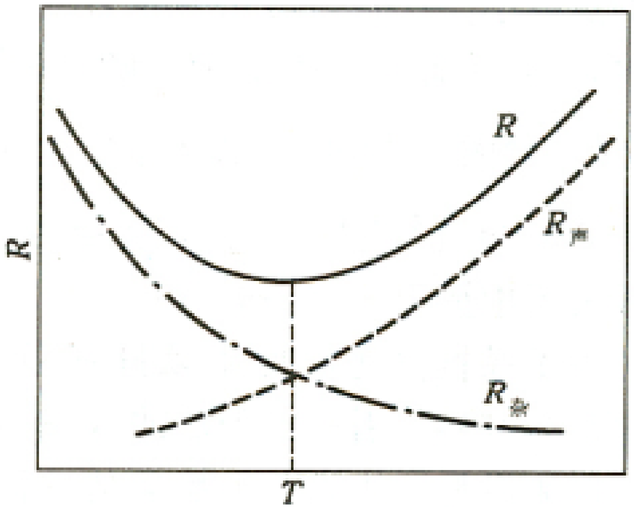


图 6－19 近藤效应示意图

图 6-19 中是电阻极小的示意图。一般极值温度在 10－20 K 范围，如果扣除电子被晶格振动散射的电阻 AT^5 的贡献，磁性杂质对电阻的贡献为：

$$\rho_i=a-b\ln T$$

1964 年近藤（Kondo）指出，必须考虑电子被磁性杂质散射时，电子和磁性杂质的自旋状态都会改变，对电阻较小现象给出了理论解释，通常称这种电阻反常为近藤效应。

金属绝缘体转变

在一定的外界条件下，晶体可以呈现出从导体到非导体的转变，称为金属－绝缘体转变。金属－绝缘体转变有不同的物理机制，对它的研究有助于了解固体的电子结构，因而成为了固体理论研究中的重要课题，这里定性地介绍几种典型的转变机制。

Wilson 转变

我们讨论过二价金属的情况，由于二价金属原子外层有两个价电子，似乎应形成非导体，但是实际上因为存在能带交叠，它们呈现金属的性质。如图 6－20 所示，图中表示的价带顶和导带底不在 ***k*** 空间同一点，如果像左图那样，两个能带没有交叠，费米能级位于两个能带之间，材料是绝缘体（或是半导体）；如果像右图那样，两个能带是交叠的，材料则是金属（或半金属），压力和温度可能改变晶体能带之间的相对关系，受二价金属的启发，贝尔纳 (Bernal) 认为任何非导体在足够大的压强下都可以实现价带和导带的重叠，从而呈现出金属导电性。近代高压物理的发展，为这一预言提供愈来愈多的证据。典型的例子是低温下固化的惰性气体在足够高的压强下发生金属化的转变。1979 年 Ruoff 等人利用 33 GPa 的静高压，使 Xe 的 5d 带和 6s 能带发生交叠，实现了 Xe 的金属化转变。

这种与能带是否交叠相对应的金属－绝缘体转变，称为 Wilson 转变。从非金属态转变成金属态所需的压强称为金属化压强。

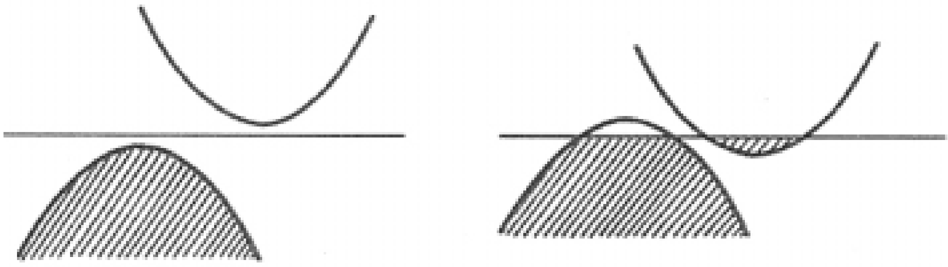


图 6－20 Wilson 转变的示意图

Perierls 转变

图 6－21 中示意画出一维晶体由结构变化引起的金属－绝缘体转变，为了简单，设想每个原胞中只有一个电子。图 6－21（*a*）表示的是金属，有一个半满的导带；图 6－21（*b*）表示近邻原子之间有一个小的位移，从而使原胞的晶格常数加倍，原胞体积增大，晶格常数由 a 变成为 $2a$。图（*c*）示意画出布里渊区中 $E(k)$函数的变化，布里渊区边界移至$\pm\pi/2a$ 恰好落在费米面上，由于在布里渊区边界有能隙存在，使得电子系统的能量降低。这时由于能带分裂，电子填充能带的情况，由半满变成了满带，如图（*b*）所示。从而由金属转变成绝缘体。这种晶格结构变化引起的金属－绝缘体转变称为派尔斯（Peierls）转变。

对于不是填充半满的情况，有任意的 k_F（对于填充半满的情况 $k_F=\pi/2a$），则位移后的晶格常数是

$$a'=\frac{\pi}{k_F}$$

在一维有机导体中，在低温下观察到了这种金属－绝缘体转变；当 a'/a 为有理数时成为可公度的，否则是不可公度的，对于不可公度的情况，严格来讲，晶格已没有周期性，整个晶体是一个原胞。

在派尔斯转变以后，电子的密度分布呈现出以 a'为波长的周期性，称为电荷密度波（CDW）。在链状固体和层状固体中已经观察到了电荷密度波。

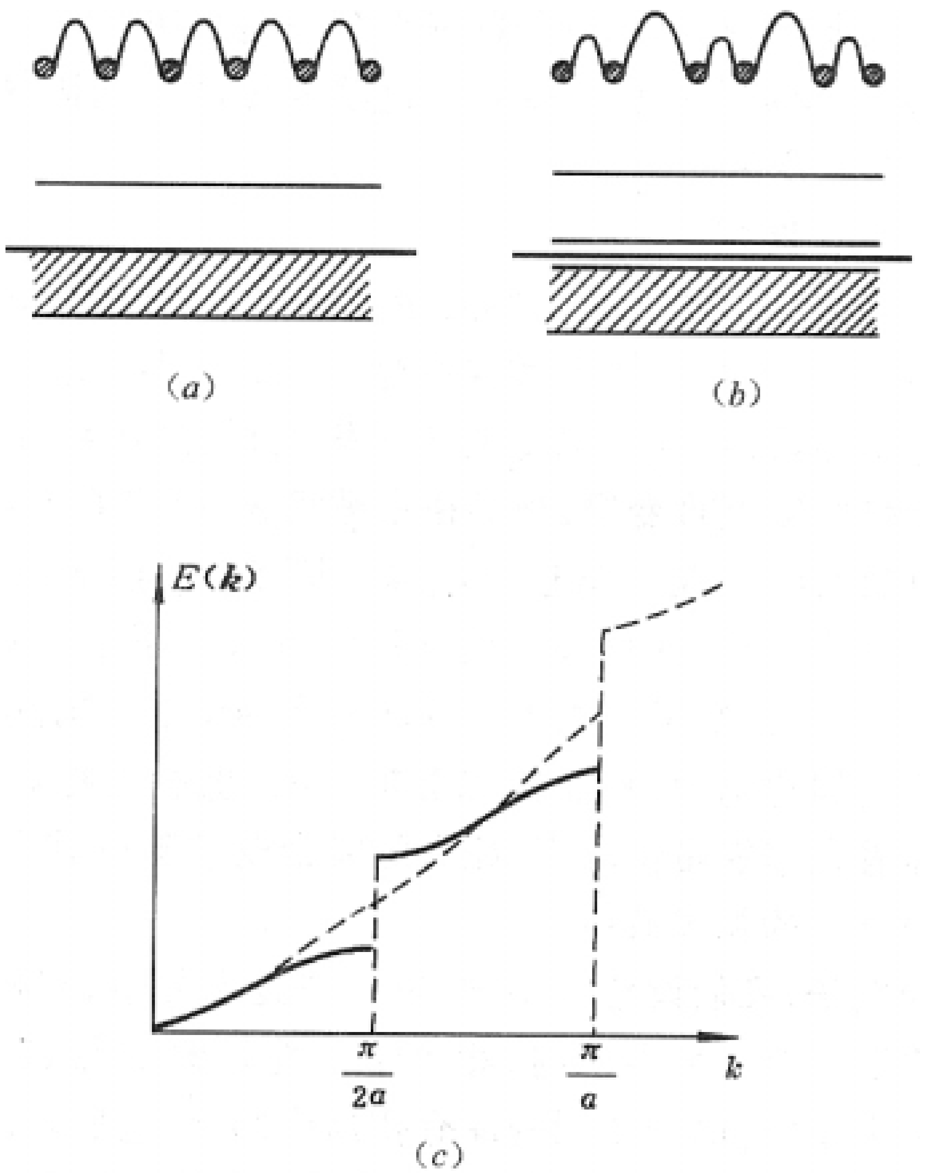


图 6－21　结构变化引起的金属－绝缘体转变示意图

Mott 转变

设想有 N 个氢原子逐渐靠近排列成晶体，当每个原子只有一个电子时，相当于中性氢原子；当每个原子有两个电子时，电子之间的库仑排斥作用使它们之间有正的相关能 U（有时称为 Hubbard 能），相当于氢的负离子态。如图 6－22 所示，ε_0 表示第一个电子的能量，ε_0+U 表示第二个电子的能量。当氢原子之间相互靠近时，能级展宽成能带，分别称为下 Hubbard 带和上 Hubbard 带。当相邻原子电子的波函数重叠很小时，能带宽度很窄，上下 Hubbard 带是分开的，下 Hubbard 带是满带，上 Hubbard 带是空带，晶体呈现绝缘体性质。当原子逐渐靠近，上下 Hubbard 带发生交叠，而且都变成了部分填充的能带，呈现出金属电导的性质。这种由上下 Hubbard 带引起的金属－绝缘体转变称为莫特（N. F. Mott）转变。

实际上，当 N 个电子填充下 Hubbard 带是系统的基态时，激发态对应于下 Hubbard 带中有空的状态（空穴），上 Hubbard 带中有电子存在，这一对电子－空穴之间存在有库仑吸引作用。Mott 分析了由这种吸引作用而产生的激子效应，指出在转变过程中电导率并不是逐渐变化的，而是突然最大的。

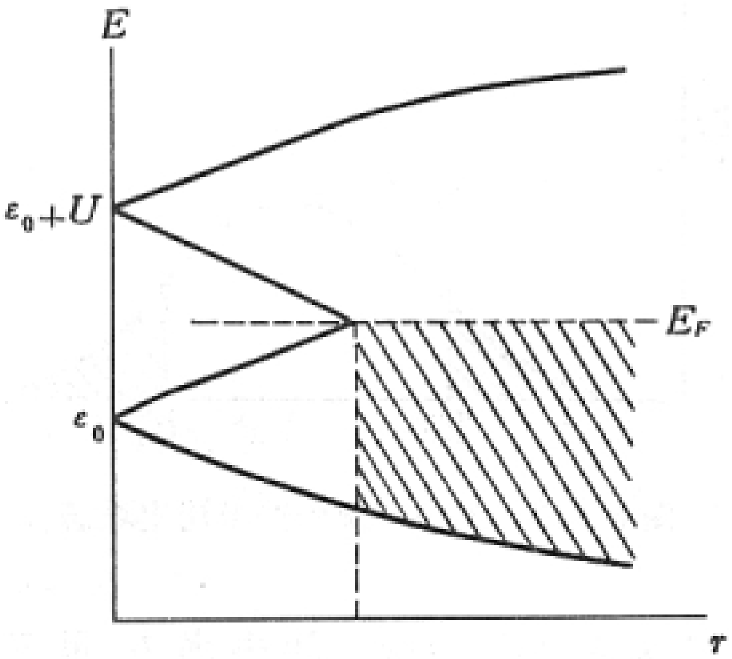


图 6－22　上、下 Hubbard 带及其交叠

Anderson 转变

在无序系统中，电子本征态波函数不再是布洛赫函数，其电子本征态可以分为两类：一类称为扩展态；一类称为定域态。扩展态波函数遍及整个材料之中，而定域态波函数局限在某一局域范围之内，随着与这一中心距离增大波函数指数衰减。图 6－23 中给出了无序系统中电子能态密度的示意图，在带顶和带底区域出现带尾，在图中用影线区域表示。在带尾区域中的电子态为定域态；带中间区域的电子态为扩展态。它们中间的分界 E_c 和 E_c' 称为迁移率边。在无序系统中电子运动定域化是安德森（P. W. Anderson）在 1958 年提出的重要概念，因此又称为安德森定域化。后来莫特（N. F. Mott）又提出了迁移率边，这两个概念是无序系统电子态理论的基本概念。对于无序系统短自由程情况，讨论电导问题时，玻耳兹曼方程的方法不再适用，需要用 Kubo-Green Wood 公式，按照 Kubo-Green Wood 公式，金属的电导率为

$$\sigma(0)=\{\sigma_E(0)\}_{E=E_F} \tag{6－114}$$

$$\sigma_E(0)=\frac{2\pi q^2\hbar^3}{m^3}|D|^2_{av}\{N(E)\}^2 \tag{6－115}$$

其中
$$D=\int\psi^*_{E'}\frac{\partial}{\partial x}\psi_E d\tau \tag{6－116}$$

表示重叠积分。av 表示对所有 $E'=E+\hbar\omega$ 状态的平均。如果 E 属于定域态的能量范围，ψ_E 和 $\psi_{E'}$ 没有交叠，$D=0$，$\sigma_E(0)=0$。相反，当 E 属于扩展态的能量范围，$\sigma_E(0)\neq0$。系统总电导主要来自费米面附近电子的贡献。因此，当费米能级位于扩展态区域，材料呈现出金属导电性；当费米能级位于定域态区域，材料呈现出非金属性质。在有限温度下，当费米能级位于定域态区域时电导率不为零，可以借助声子的作用，实现电子在不同定域态之间的转移，电导率随温度升高表现出热激活的性质，电阻温度系数为负值，这种情况称为费米玻璃。如果改变条件，例如改变电子浓度，使填充能带的费米能级位置不同，或者改变无序度，使迁移率边的位置移动，就可能使费米能级从定域态区域经过迁移率边进入扩展态区域，使电导从非金属型转变为金属型，反之亦然，这类金属－绝缘体转变

称为安德森转变。

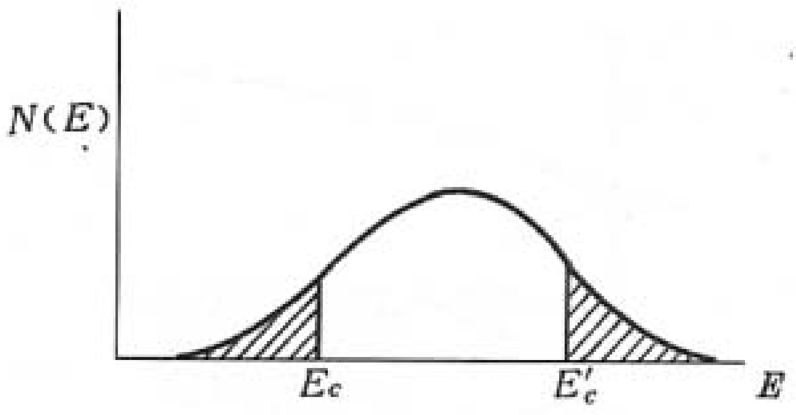


图 6－23　无序系统中的带尾定域态

习题

6.6 考虑球形等能面的一价金属（布里渊区半满），设布里渊区的形状为简单立方，具体估计，电子为格波散射，在多大的散射角之内，选择定则中 $\boldsymbol{G}_n=0$。

6.7 利用波尔兹曼方程的弛豫时间近似解法：

（1）证明弱磁场不改变电子的平衡分布，并说明其反映的物理图象。

（2）若电场 $\boldsymbol{E}=(E_x, E_y, 0)$，磁场为 $\boldsymbol{H}=(0,0,H_0)$，求出含 $\boldsymbol{E}$ 一次方程的近似解。

第二十七讲：半导体能带

固体物理最初的成功应用是研究半导体的性质，并很快获得了成功。1930 年提出能带理论。1947 年肖克利 (W. Shockley)、巴丁 (J. Bardeen) 和布拉顿 (W. H. Brattain) 就发现晶体管的放大效应，并制成了第一只半导体三极管，此后晶体管迅速发展，很快取代电子管在电子学中的霸主地位，固体物理中半导体的研究长期占主导地位，有人统计近 50 年半导体研究论文占凝聚态物理研究论文的 80%，各种半导体器件广泛应用于几乎所有领域。1990 年采用了 0.3 μm CMOS 工艺，在 $10\times20\ \mathrm{mm}^2$ 的芯片上集成了 1.4 亿个元件，集成密度高达 70 万元件/mm^2。集成度的提高与微细加工技术的发展是分不开的。目前国际上已发展了电子束制版、深紫外投影光刻、等离子和激光刻蚀等一系列先进的刻蚀技术，使加工精度达到 1 μm ～ 0.8 μm，0.6 μm ～ 0.25 μm 的技术已经成熟，正转向大生产，0.1 μm 的技术正在开发中。

随着集成电路特别是大规模集成电路的迅速发展，电子计算机从科研机构的庞大机房走进了千家万户，几乎无处不在。人类进入了当今信息时代。可以说，半导体技术已经成为现代信息社会的科学支柱。肖克利等三人为此获 1956 年诺贝尔物理学奖。

半导体的能带结构

原子组成晶体后，原子能级扩展成一系列的能带，对半导体和绝缘体说，电子填满了一些能量较低的能带，称为满带，最上面的满带称为价带；价带上面有一系列空带，最下面的空带称为导带。价带和导带有带隙，带隙宽度用 E_g 表示，它代表价带顶和导带底的能量间隙。在绝对零度没有激发的情况下，价带被电子填满，导带没有电子。在一般温度，由于热激发，有少量电子从价带跃迁到导带，使导带有少量电子，而在价带留下少量空穴。半导体的导电就是依靠导带底的少量电子和价带顶的少量空穴。

半导体的带隙

光照可以激发价带的电子到导带，形成电子－空穴对，这个过程称为本征光吸收，本征光吸收光子的能量 $\hbar\omega$ 应满足

$$\hbar\omega \geq E_g \tag{7-1}$$

或

$$\frac{2\pi\hbar c}{\lambda} \geq E_g \tag{7-2}$$

其中 λ 为光波的波长，(7-2)式表明，存在有长波限

$$\lambda_0 = \frac{2\pi\hbar c}{E_g} \tag{7-3}$$

称为本征吸收边。

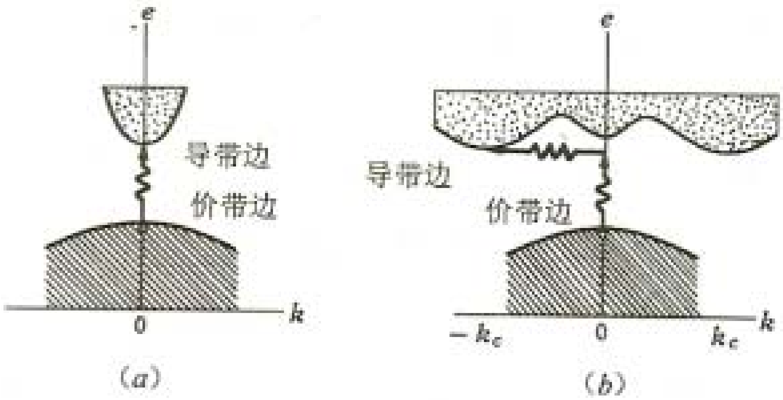


图 7－1　直接带隙(a)和间接带隙(b)

在本征吸收边附近的光跃迁有两种类型。第一种类型对应于导带底和价带顶在 **k** 空间相同点的情况，

如图 7-1(a)所示。电子吸收光子自价带 $\boldsymbol{k}$ 状态跃迁到导带 $\boldsymbol{k}'$状态时除了满足能量守恒以外，还必须符合准动量守恒的选择定则，即

$$\hbar\boldsymbol{k}'-\hbar\boldsymbol{k}=\hbar\boldsymbol{k}_{\mathrm{photon}} \tag{7-4}$$

在讨论本征吸收时，光子的动量可以略去，因为本征吸收光子的波矢为 $10^4\ \mathrm{cm}^{-1}$，而在能带论中布里渊区的尺度为 2π/晶格常数，数量级是 $10^8\ \mathrm{cm}^{-1}$，因此本征光吸收中，因此光吸收的跃迁选择定则可以近似写成

$$\boldsymbol{k}'=\boldsymbol{k} \tag{7-5}$$

这就是说，在跃迁过程中，波矢可以看做是不变的，在能带的 $E(k)$图上，初态和末态几乎在同一条竖直线上，这样的跃迁常称为竖直跃迁。

第二种类型对应于导带底和价带顶在 $\boldsymbol{k}$ 空间不同点的情况，如图 7-1(b)所示。这时在本征吸收边附近的光吸收过程是所谓非竖直跃迁，在这种情况下，单纯吸收光子不能使电子由价带顶跃迁到导带底，必须在吸收光子的同时伴随有吸收或发射一个声子。能量守恒关系为：

$$\text{电子能量差}=\text{光子能量}\pm\text{声子能量} \tag{7-6}$$

但是声子能量是较小的，数量级为百分之几电子伏（k_B×德拜温度）以下，因此近似的有

$$\text{电子能量差}=\text{光子能量} \tag{7-7}$$

而准动量守恒的跃迁选择定则为

$$\hbar\boldsymbol{k}'-\hbar\boldsymbol{k}=\text{光子动量}\pm\hbar\boldsymbol{q} \tag{7-8}$$

其中 $\hbar\boldsymbol{q}$ 为声子的准动量，它与能带中电子的准动量相仿，略去光子动量，有

$$\hbar\boldsymbol{k}'-\hbar\boldsymbol{k}=\pm\hbar\boldsymbol{q}$$

也就是说，在非竖直跃迁中，光子主要提供跃迁所需要的能量，而声子则主要提供跃迁所需要的准动量。与竖直跃迁相比，非竖直跃迁是一个二级过程，发生的几率要小得多，通常我们把导带底和价带顶处于 $\boldsymbol{k}$ 空间同一点的半导体，称为直接带隙半导体，而把导带底和价带顶处于 $\boldsymbol{k}$ 空间不同点的半导体，称为间接带隙半导体。

导带中的电子跃迁到价带空能级而发射光子，是上述光吸收的逆过程，称为电子－空穴复合发光。一般情况下电子集中在导带底，空穴集中在价带顶，发射光子的能量基本上等于带隙宽度。由于与光吸收情况相同的原因，在直接带隙半导体中这种发光的几率远大于间接带隙半导体，因此制作利用电子－空穴复合发光的发光器件时，一般要用直接带隙半导体。发光的颜色取决于半导体的带隙宽度。表 7-1 中给出了主要半导体材料的带隙宽度以及它们是直接带隙(d)还是间接带隙半导体。

表 7-1　价带和导带之间的能隙

(i ＝ 间接能隙，　d ＝ 直接能隙)

晶　体	能带隙	E_g (0K) eV	E_g (300K) eV	晶　体	能带隙	E_g (0K) eV	E_g (300K) eV
金刚石	i	5.4		HgTe[1)]	d	-0.30	
Si	i	1.17	1.14	PbS	d	0.286	0.34-0.37
Ge	i	0.744	0.67	PbTe	d	0.190	0.30
α–Sn	d	0.00	0.00	CdS	d	2.582	2.42
InSb	d	0.24	0.18	CdSe	d	1.840	1.74
InAs	d	0.43	0.35	CdTe	d	1.607	1.45
InP	d	1.42	1.35	ZnO		3.436	3.2
GaP	i	2.32	2.26	ZnS		3.91	3.6
GaAs	d	0.81	0.78	SnTe	d	0.3	0.18
AlSb	i	1.65	1.52	AgCl			3.2
SiC(六角型)		3.0		AgI			2.8
Te	d	0.33		Cu_2O		2.172	
ZnSb		0.56	0.56	TiO_2		3.03	

1) HgTe 是半金属，能带交叠

带隙宽度是半导体能带的一个基本参数，可以用上述本征光吸收的实验来测定，也可以用电导率随温度的变化实验来测定。用光吸收测量方法还可以确定是直接还是间接带隙半导体。具有金刚石结构的锗和硅是最重要的间接能隙元素半导体。GaAs, InSb 是直接带隙半导体，α–Sn 的带隙宽度为零，称为零带隙半导体，HgTe 是半金属，导带与价带之间有能带交叠。

带边有效质量

导带底附近的电子有效质量和价带顶附近的空穴有效质量是半导体能带的基本参数。根据有效质量的定义，在极值 $\boldsymbol{k}_0$ 点附近，$E(\boldsymbol{k})$函数可以做泰勒展开，写成

$$E(\boldsymbol{k}) = E(\boldsymbol{k}_0) + \frac{\hbar^2 (k_x - k_{0x})^2}{2m_x^*} + \frac{\hbar^2 (k_y - k_{0y})^2}{2m_y^*} + \frac{\hbar^2 (k_z - k_{0z})^2}{2m_z^*} \qquad (7\text{-}9)$$

$E(\boldsymbol{k}_0)$为极值处的能量，因为是在极值附近，一次幂系数为零，只保留二次幂。这里已经适当选择了主轴方向。(7-9)式表明有效质量是由极值附近能量函数 $E(\boldsymbol{k})$的二次项决定的，因此理论上估计有效质量就归结为求 $E(\boldsymbol{k})$在极值附近展开式的二次项，可以通过非简并 $\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{p}$ 微扰方法求得：

$$\frac{1}{m_i^*} = \frac{1}{m} + \frac{2}{m^2} \sum_{n'} \frac{\langle n\boldsymbol{k}_0 | p_i | n'\boldsymbol{k}_0 \rangle \langle n'\boldsymbol{k}_0 | p_i | n\boldsymbol{k}_0 \rangle}{E_n(\boldsymbol{k}_0) - E_n'(\boldsymbol{k}_0)} \qquad (7\text{-}21)$$

对于极值点 $\boldsymbol{k}_0 = 0$ 的情况，在许多$\langle n'\boldsymbol{k}_0|$态中往往只有一个态起主要作用，一方面要求$\langle n'\boldsymbol{k}_0 | p_i | n\boldsymbol{k}_0 \rangle$矩阵元不为零，另一方面是能量差比较小。对于一些常见的半导体材料讨论导带Γ点极小附近的有效质量时起主要作用的是价带，在求和中可以近似地只保留这一项，而能量分母就是半导体材料的带隙宽度。因而有带隙宽度越小，有效质量越小。表 7-2 中给出了几种半导体材料的数据，它们都是极值在Γ点的直接带隙半导体，可以看出，E_g 与 m^*的比值十分接近。

对于极值点 $\boldsymbol{k}_0 \neq 0$ 的情况，$\boldsymbol{k}_0$ 总是沿对称轴的方向，这时有效质量往往是各向异性的，沿对称轴方向的有效质量称为纵向有效质量 m_l，垂直称轴方向的有效质量称为横向有效质量 m_t，m_l 和 m_t 是不相等的，从(7-21)式理解，这是由于对称性的原因，使纵向和横向的情况有贡献的 n'带不同，能量分母的大小不同。

表 7-2

	E_g(0K, eV)	$m^*(m)$	$E_g m/m^*$
GaAs	1.5	0.07	21
InP	1.3	0.07	19
GaSb	0.8	0.04	17
InAs	0.46	0.02	23
InSb	0.26	0.013	20

当极值点能带是简并的情况，$\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{p}$ 微扰计算应当采用简并微扰计算，基本思想是相同的。

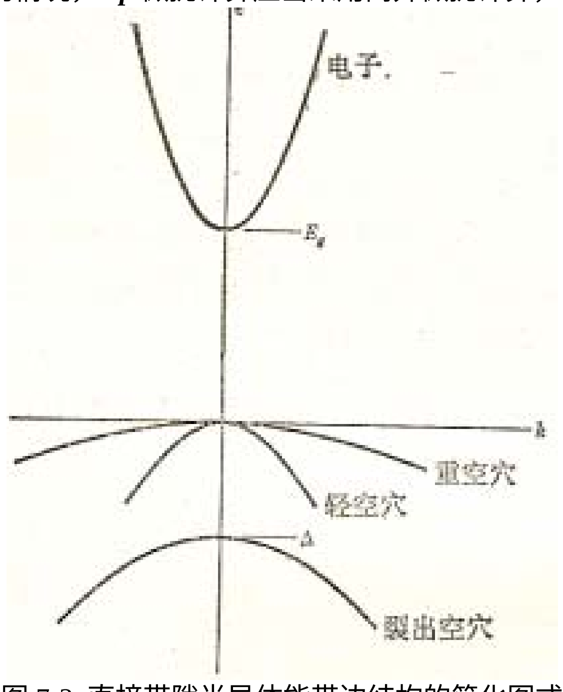


图 7-2 直接带隙半导体能带边结构的简化图式

在极值点位于布里渊区中央的直接带隙半导体中，能带具有图 7-2 所示的结构，导带底为球形，有效质量 m_e 满足公式$\varepsilon_c = E_g + \hbar^2 k^2/2m_e$。其中能量参照价带顶。价带在带顶附近具有三重的特征，重空穴带 hh 和轻空穴带 lh 在中央简并，另外有一个 soh 能带，由于自旋－轨道分裂Δ而分裂出来，有效质量近似满足：

$$\varepsilon_\upsilon(hh) \cong -\frac{\hbar^2 k^2}{2m_{hh}}$$

$$\varepsilon_\upsilon(lh) \cong -\frac{\hbar^2 k^2}{2m_{lh}}$$

$$\varepsilon_\upsilon(soh) \cong -\Delta - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_{soh}}$$

在表 7-3 中给出有效质量参数的值。

表 7-3 直接带隙半导体中电子和空穴的有效质量

	导带电子 m_e/m_0	重空穴 m_{hh}/m_0	轻空穴 m_{lh}/m_0	裂出空穴 m_{soh}/m_0	自旋-轨道 Δ(eV)
InSb	0.015	0.39	0.021	0.11	0.82
InAs	0.026	0.41	0.025	0.08	0.43
InP	0.073	0.4	0.078	0.15	0.11
GaSb	0.047	0.3	0.06	0.14	0.80
GaAs	0.07	0.68	0.12	0.20	0.34

以理论和实验的综合结果为依据，画出 Ge 的导带和价带，如图 7-A 所示，在 Ge 和 Si 中价带顶都在 k＝0 处，并且由自由原子的 $p_{3/2}$ 和 $p_{1/2}$ 态导出。根据紧束缚近似波函数可以看出。$p_{3/2}$ 在原子中是四重简并的；这四个态相应于 m_J 的值±3/2，±1/2。$P_{1/2}$ 在原子中是二重简并的；这四个态相应于 m_J 的值±1/2。$p_{3/2}$ 态的能量比 $p_{3/2}$ 态高。能量差Δ是自旋－轨道相互作用的一种量度。Ge 和 Si 的价带顶比较复杂，价带顶附近的空穴以两个有效质量（轻的和重的）为表征。这两个有效质量来源于原子的 $p_{3/2}$ 能级所形成的两个能带等能面是扭曲的

$$E = E_\upsilon(0) - \frac{\hbar^2}{2m}\left\{Ak^2 \pm \left[B^2k^4 + C^2\left(k_x^2k_y^2 + k_y^2k_z^2 + k_z^2k_x^2\right)\right]^{1/2}\right\} \qquad (7\text{-}22)$$

其中+号和－号分别对应于轻空穴和重空穴。同时还存在由 $p_{1/2}$ 能级所形成的自旋－轨道分裂能带。具有能量 $E = E_\upsilon(0) - \Delta + \frac{\hbar^2}{2m}Ak^2$

Ge 的导带底出现在布里渊区的诸等价点 L 处。每个导带底具有沿<111>方向的旋转椭球形等能面，纵向有效质量 1.59m_0，横向有效质量 0.082m_0。用回旋共振方法测得 Ge、Si 导带有效质量为

	m_l/m_0	m_t/m_0
Ge <111>	1.64	0.082
Si <100>	0.98	0.19

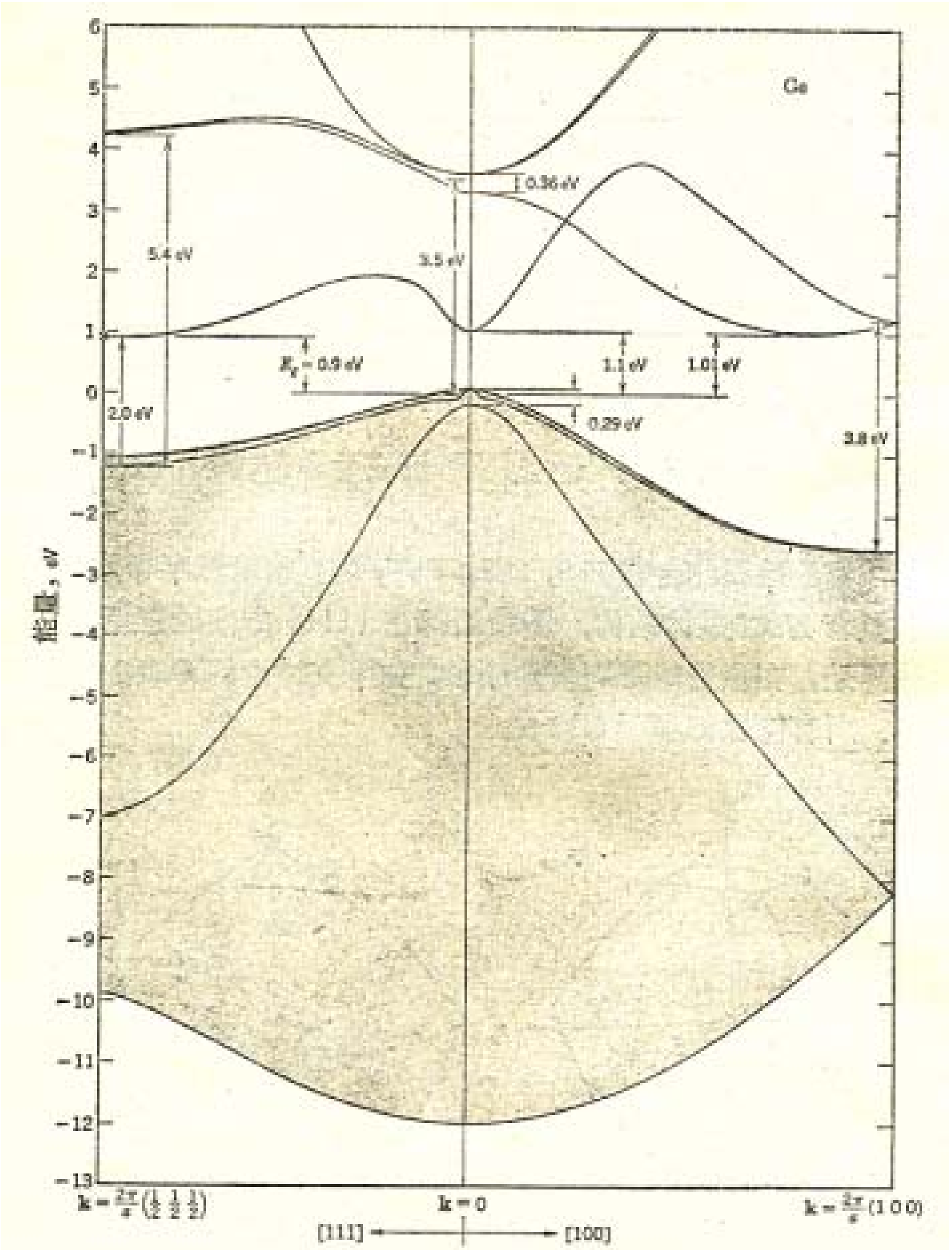


图 7-A Ge 的计算能带结构。四个价带以灰色表示。价带顶精细结构由自旋－轨道分裂引起，带隙是间接的，导带底在 L 点，围绕该点的等能面为旋转椭球状。

半导体中的杂质

在纯净的半导体中掺有少量杂质原子时，它的导电性能和导电机制和本征半导体大不相同，这种半导体称为掺杂半导体。在掺杂半导体中，存在由杂质或缺陷引起的束缚态，束缚态具有确定的能级，这种杂质能级处在带隙之中，能量处于能带中的电子不需要能量就可以转入共有化状态，因此，不可能是稳定的束缚态。杂质能级对于半导体的性质起作决定性的作用。

施主和受主

掺杂半导体中在能隙中能向导带提供电子的能级称为施主能级，如图 7-3(*a*)所示。施主能级与导带底能级的能量差远小于与价带顶能级的能量差。电子由施主能级激发到导带远比由价带激发容易，因此主要含施主杂质的半导体，导电性能完全由施主能级激发到导带的电子决定，这种主要依靠电子导电的半导体称为 N 型半导体。相应的，掺杂半导体中在能隙中能接受价带激发电子的能级称为受主能级，如图 7-3(*b*)所示。受主能级与价带顶能级的能量差远小于与导带底能级的能量差。电子由价带激发到受主能级远比激发到导带容易得多，因此主要含受主杂质的半导体，由于价带中

有些电子激发到受主能级而产生许多空穴，导电性能主要由空穴决定，这种主要依靠空穴导电的半导体称为 P 型半导体。

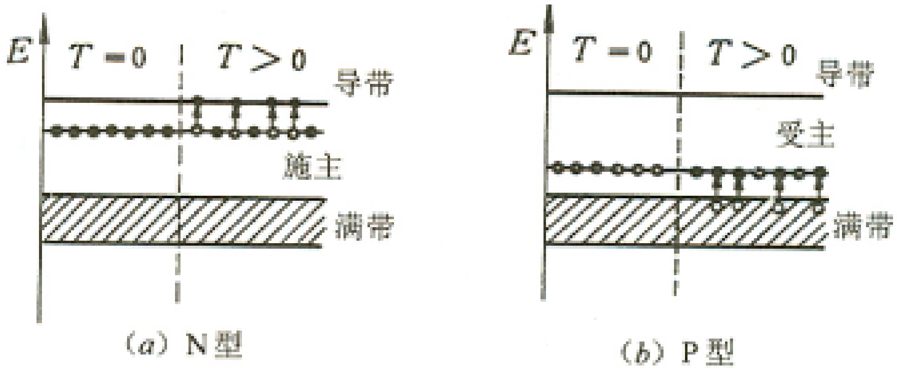


图 7-3 施主和受主

类氢杂质能级

在锗、硅、III-V 族化合物等最重要的半导体材料中，加入多一个价电子的元素（如在锗、硅中加入磷、砷、锑；在 III-V 族化合物中加入 VI 族元素代替 V 族元素），它们成为施主，在填满价带之外还多余一个电子，同时比原来原子也多一个正电荷，多余的正电荷正好束缚多余的电子，类似氢原子；加入少一个价电子的元素（如在锗、硅中加入铝、镓、铟；在 III-V 族化合物中加入 II 族元素代替 III 族元素），它们成为受主，要填满原来的电子结构，必须加入一个电子，这样就使杂质处多了一个负电荷，同时从价带中取走一个电子而留下一个空穴，这个空穴可以被杂质的负电荷束缚，也类似氢原子，只不过正负电荷对调了。

考虑到类氢施主杂质与氢原子的相似性，可以证明，对于导带极值在Γ点的简单情况，施主杂质的电子波函数为：

$$\psi_d(\mathbf{r}) = F(\mathbf{r})u_0(\mathbf{r}) \tag{7-28}$$

其中$u_0(\mathbf{r})$是导带底的布洛赫函数，而$F(\mathbf{r})$满足：

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m^*}\nabla^2 - \frac{q^2}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0 r}\right]F(\mathbf{r}) = E_d F(\mathbf{r}) \tag{7-29}$$

其中m^*是导带电子的有效质量，ε是半导体材料的介电常数。和氢原子定态薛定谔方程相比可得施主杂质的电离能为：

$$E_i = -\frac{m^*\left(q^2/\varepsilon\right)^2}{8\pi^2\hbar^2\varepsilon_0^2} = -\frac{m^*}{m\varepsilon^2}E_i^{\mathrm{H}} \tag{7-30}$$

由于$m^* < m, \varepsilon >> 1$（Ge:16, Si:12, GaAs:12.58），施主电离能只有百分之几电子伏的数量级，这里电子电离就是电子摆脱施主束缚在导带中运动，因此施主能级应在导带底（E_-）之下，能量差就是以上讨论的电离能E_i，施主电子获得E_i能量，就被激发到导带，远比价带电子的本征激发容易，如图 7-4(a)所示。

相应地，施主电子的基态波函数为：

$$F(\mathbf{r}) = c\, e^{-r/a} \tag{7-31}$$

其中

$$a = \frac{4\pi\hbar^2\varepsilon\varepsilon_0}{m^* q^2} = \frac{m\varepsilon}{m^*}a_0 \tag{7-32}$$

其中a_0是氢原子的玻尔半径。因此施主电子波函数是相当扩展的。

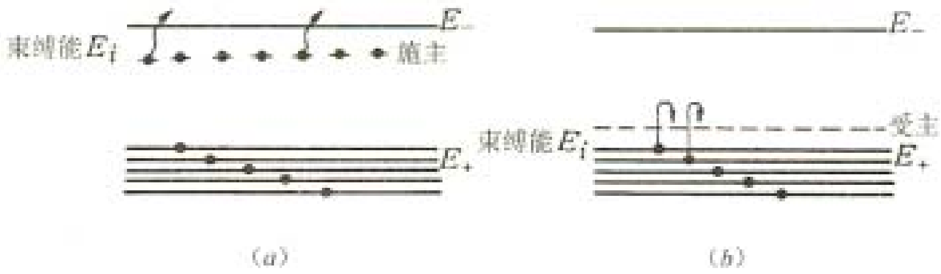


图 7-4 施主和受主电离能

类似地，受主束缚能级在价带顶（E_+）之上，价带顶电子激发到受主能级远比激发到导带底容易，如图 7-3(*b*)所示。由于类氢杂质束缚能很小，常称为浅杂质能级。它们对于产生导带电子和价带空穴特别有效，决定了半导体的导电性能。这些导带电子和价带空穴常称为载流子。

深能级杂质

金在硅的导带下 0.54 eV 处有一受主能级，在价带以上 0.35 eV 处有一施主能级，这是深能级杂质的典型例子。深能级杂质大多有多重能级，金在硅中就有两重能级，它反映杂质可以有不同的荷电状态。深能级杂质和缺陷在半导体中起着多方面的作用，它可以是有效的复合中心，从而大大降低载流子的寿命；可以成为非辐射复合中心，影响发光效率；可以作为补偿杂质，大大提高材料的电阻率。

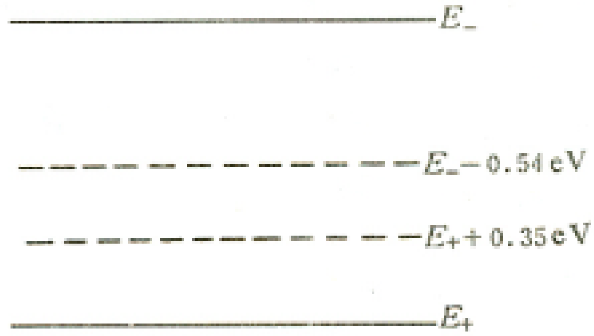


图 7-5 硅中金能级

习题

7.1 InSb 的电子有效质量 m_e=0.015m, 介电常数ε=18，晶格常数 a =6.479Å，试计算（1）施主电离能，（2）基态的轨道半径，（3）若施主均匀分布，相邻杂质原子的轨道之间发生交叠时，掺有的施主杂质浓度应高于多少？

7.2 设有两个价带，带顶均在 $k=0$ 且能量相等，带顶空穴有效质量有以下关系：$m_1=3m_2$，定性画出两者的 $E-k$ 关系图。

第二十八讲：半导体电子论

半导体中电子的费米统计分布

由杂质和满带激发电子，而使导带产生电子，价带产生空穴，这些电子和空穴致使半导体导电，常常统称为载流子，根据费米统计的一般理论，可以成功地阐明载流子激发的定量规律。

半导体载流子的近似玻尔兹曼统计

半导体中的电子和金属中的电子一样，遵从费米统计分布。然而具体情况有很大不同。在金属中，电子处于简并化的状态，费米能级 E_F 在导带中间，在 E_F 以下能级几乎全部被电子填满。而在一般杂质不太多的半导体中，E_F 位于能隙内，而且到导带底 E_-或价带顶 E_+的距离往往比 k_BT 大得多：

$$E_- - E_F \gg k_BT, \quad E_F - E_+ \gg k_BT \tag{7-33}$$

因此导带电子在导带各能级分布几率为：

$$f(E) = \frac{1}{e^{(E-E_F)/k_BT} + 1}$$

由于

$$E - E_F > E_- - E_F \gg k_BT$$

则分母中指数远大于 1，因此近似地有

$$f(E) \approx e^{-(E-E_F)/k_BT} \tag{7-34}$$

这表明导带中电子很接近经典的玻耳兹曼分布，$f(E)<<1$ 说明，和金属的简并情况很不相同，在半导体导带中的能级，电子占据的几率是很小的。

类似地，价带能级为空穴占据的几率，就是不为电子占据的几率，可以写成

$$1 - f(E) = 1 - \frac{1}{e^{(E-E_F)/k_BT} + 1} = \frac{e^{(E-E_F)/k_BT}}{e^{(E-E_F)/k_BT} + 1} = \frac{1}{e^{(E_F-E)/k_BT} + 1}$$

由于

$$E_F - E > E_F - E_+ \gg k_BT$$

所以

$$1 - f(E) \approx e^{-(E_F-E)/k_BT}$$

说明空穴几率随能量按玻尔兹曼统计的指数规律改变。

图 7-6 的分布函数和能带的位置对比，说明了半导体中电子和空穴基本上按玻尔兹曼统计分布，和金属的简并情况完全不同。导带能级和价带能级都远离 E_F，所以导带接近于空的，价带接近充满，空穴很少。

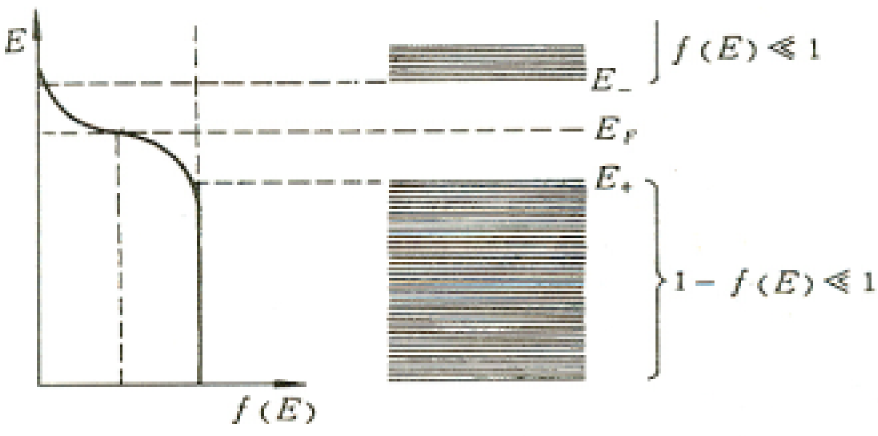


图 7－6　费米分布函数

费米能级和载流子浓度

导带底附近的电子和价带顶附近的空穴如果可以用简单的有效质量 m_-^* 和 m_+^* 描述，则可以直接引用自由电子的能态密度公式写出导带底和价带顶附近单位体积的能态密度：

$$N_-(E)=\frac{4\pi\left(2m_-^*\right)^{3/2}}{h^3}\sqrt{\left(E-E_-\right)} \tag{7-35}$$

$$N_+(E)=\frac{4\pi\left(2m_+^*\right)^{3/2}}{h^3}\sqrt{\left(E_+-E\right)} \tag{7-36}$$

由于电子和空穴的几率随能量 E–E_-和 E_+–E 按玻尔兹曼规律迅速减少，它们主要集中在导带底和价带顶附近 k_BT 范围之内，因此可以用上面的能态密度直接计算电子和空穴浓度：

$$n=\int_{E_-}^{\infty} f(E)N_-(E)dE=\frac{4\pi\left(2m_-^*\right)^{3/2}}{h^3}\int_{E_-}^{\infty} e^{-(E-E_F)/k_BT}\sqrt{E-E_-}\,dE$$

$$=\frac{4\pi\left(2m_-^*\right)^{3/2}}{h^3}e^{-(E_--E_F)/k_BT}\int_{E_-}^{\infty} e^{-(E-E_-)/k_BT}\sqrt{E-E_-}\,dE$$

令 $\xi=\dfrac{E-E_-}{k_BT}$

$$n=\frac{4\pi\left(2m_-^*k_BT\right)^{3/2}}{h^3}e^{-(E_--E_F)/k_BT}\int_0^{\infty} e^{-\xi}\xi^{1/2}d\xi\ =\frac{2\left(2\pi m_-^*k_BT\right)^{3/2}}{h^3}e^{-(E_--E_F)/k_BT}$$

通常引入有效能级密度：

$$N_-=\frac{2\left(2\pi m_-^*k_BT\right)^{3/2}}{h^3} \tag{7-37}$$

把导带底的电子浓度 n 写成：

$$n=N_-e^{-(E_--E_F)/k_BT} \tag{7-38}$$

这个式子说明导带电子数就如同在导带底 E_-处的 N_-个能级所应含有的电子数。在室温(300 K)Si 的有效能级密度为 $2.8\times10^{19}\ \text{cm}^{-3}$；GaAs 的有效能级密度为：$4.7\times10^{17}\ \text{cm}^{-3}$。

类似地，价带中空穴浓度 p 为：

$$p=\int_{-\infty}^{E_+}\left(1-f(E)\right)N_+(E)dE$$

得

$$p=N_+e^{-(E_F-E_+)/k_BT} \tag{7-39}$$

其中

$$N_+=\frac{2\left(2\pi m_+^*k_BT\right)^{3/2}}{h^3} \tag{7-40}$$

(7-38)和(7-40)两个式子把费米能级的位置和载流子浓度很简单地联系了起来，对讨论半导体问题是很重要的。把两式相乘消去 E_F 得到

$$np=N_-N_+e^{-(E_--E_+)/k_BT} \tag{7-41}$$

设能隙中央位置的能级：

$$E_i=\frac{1}{2}\left(E_-+E_+\right)$$

则导带的电子浓度可以改写为：

$$n=N_-e^{-(E_--E_F)/k_BT}=N_-e^{-(E_--E_i)/k_BT}e^{(E_F-E_i)/k_BT}=n_ie^{(E_F-E_i)/k_BT}$$

其中

$$n_i=N_-e^{-(E_--E_i)/k_BT}$$

同理可得

$$p_i=N_+e^{-(E_i-E_+)/k_BT}$$

当 $E_F=E_i$ 时，$n=n_i$，$p=p_i$。称为半导体的本征载流子浓度。

杂质激发

设想 N 型半导体主要含一种施主，能级位置为 E_D，施主浓度为 N_D，在足够低的温度下，载流子将主要是由施主激发到导带的电子。这样，导带中电子的数目显然和空的施主能级数目相等。因此：

$$n = N_D\left[1 - f(E_D)\right] = N_D\left[\frac{e^{(E_D - E_F)/k_BT}}{e^{(E_D - E_F)/k_BT} + 1}\right] = \frac{N_D}{1 + e^{(E_F - E_D)/k_BT}} \qquad (28.1)$$

利用 (7-38) 消去 E_F 得：

$$n = \frac{N_D}{1 + \frac{n}{N_-}e^{(E_- - E_D)/k_BT}} \qquad (28.2)$$

其中 $E_- - E_D$ 代表导带底与施主能级的能量差，显然它就是施主电离能 $E_i = E_- - E_D$。代入到上式，把分母乘到左边即得到 n 的二次方程：

$$\frac{1}{N_-}e^{E_i/k_BT}n^2 + n = N_D$$

其解为

$$n = \frac{-1 + \left[1 \pm 4\left(\frac{N_D}{N_-}\right)e^{(E_- - E_D)/k_BT}\right]^{1/2}}{\frac{2}{N_-}e^{(E_- - E_D)/k_BT}}$$

由于 n 必须是正数，两个根中应取加号的那个根。上式完全确定了导带电子随温度如何变化。在温度很低，k_BT 比 E_i小很多时，括号内指数项远大于 1，则

$$n \approx \frac{2\left(\frac{N_D}{N_-}\right)^{1/2} e^{E_i/2k_BT}}{\frac{2}{N_-}e^{E_i/k_BT}} = \left(N_- N_D\right)^{1/2} e^{-E_i/2k_BT} \qquad (7\text{-}42)$$

这个极限相当于只有少数施主电离的情况。因为在室温，$k_BT = 0.026$ eV，在许多电离能大于 0.01 eV 的材料中，即使在室温或更高的温度，热激发到导带电子数基本上符合上式，即主要按指数关系随温度升高。注意，N_-与 $T^{3/2}$ 成正比，并不是常数。温度足够高时：

$$\frac{N_D}{N_-}e^{E_i/k_BT} << 1$$

将 n 的表达式中平方根展开为级数得：

$$n = \frac{-1 + \left[1 + 2\left(\frac{N_D}{N_-}\right)e^{(E_- - E_D)/k_BT} + \ldots\right]}{\frac{2}{N_-}e^{(E_- - E_D)/k_BT}} \approx N_D \qquad (7\text{-}43)$$

说明在这种情况下，导带电子数将接近于施主数，即施主几乎完全电离。

在受主浓度为 N_A 的 P 型半导体中，根据完全相似的分析，可得类似的结果：

$$p = \frac{-1 + \left[1 + 4\left(\frac{N_A}{N_+}\right)e^{E_a/k_BT}\right]^{1/2}}{\frac{2}{N_+}e^{E_a/k_BT}} \qquad (7\text{-}44)$$

E_a 表示受主的电离能。在足够低的温度下，

$$p = \left(N_- N_A\right)^{1/2} e^{-E_a/2k_BT} \qquad (7\text{-}45)$$

本征激发

在足够高的温度，由价带到导带的电子激发（称为本征激发）将成为主要的。本征激发的特点是每产生一个电子的同时将产生一个空穴。因此，在本征激发为主的情况下 $n \approx p$。代入到前面得到的一般关系式(7-41)得到

$$n \approx p = \sqrt{N_- N_+} e^{-(E_- - E_+)/2k_B T} = \sqrt{N_- N_+} e^{-E_g/2k_B T} \tag{7-46}$$

其中

$$E_g = E_- - E_+ \tag{7-47}$$

表示带隙宽度。由于 Eg 比以前讨论的杂质电离能 Ei 往往大很多，因此，本征激发随温度上升更为陡峻。在这个范围内，测量和分析载流子随温度的变化，可以确定带隙宽度。

温度为 300 K 时，Si 的本征载流子浓度为：1.45×10^{10} cm^{-3}；GaAs 的本征载流子浓度为：1.79×10^{6} cm^{-3}。

本征半导体中的费米能级

在无杂质的本征半导体中，只有本征激发，假设 $N_- = N_+$，由 $n = p$，$n = N_- e^{-(E_- - E_F)/k_B T}$ 和 $p = N_+ e^{-(E_F - E_+)/k_B T}$ 可得：

$$E_F = \frac{1}{2}(E_- + E_+)$$

费米能级处于带隙的中心能级。

半导体电导率

在一般电场的情况下，半导体也服从欧姆定律，电流密度和电场成正比：

$$j = \sigma E \tag{7-48}$$

由于半导体可以同时有电子和空穴，而且它们的浓度随样品不同和温度的变化，可以有很大的变化。因此，半导体电导率为

$$\sigma = nq\mu_- + pq\mu_+ \tag{7-49}$$

其中μ_-和μ_+分别表示电子和空穴的迁移率。代入(7-48)得

$$j = nq\mu_- E + pq\mu_+ E$$

由此可见，μE 表示在电场作用下载流子沿电场方向漂移的平均速度，迁移率表示单位电场下载流子沿电场方向漂移的平均速度。在杂质激发范围内，主要是一种载流子导电，则

$$\sigma = \begin{cases} nq\mu_- & \text{N型} \\ pq\mu_+ & \text{P型} \end{cases} \tag{7-50}$$

非平衡载流子

非平衡载流子的产生

N 型半导体中主要依靠电子导电，但同时还存在少量空穴，在这种情况下，电子称为多数载流子（简称多子），空穴称为少数载流子（简称少子）。而在 P 型半导体中，空穴是多子，电子是少子。在热平衡时，电子浓度 n_0 和空穴浓度 p_0 满足

$$n_0 p_0 = N_- N_+ e^{-(E_- - E_+)/k_B T}$$

称为热平衡条件。但是在外界作用下，有可能使电子浓度 n 和空穴浓度 p 偏离平衡值。本征光吸收产生电子－空穴对就是一例。$\Delta n = n - n_0$，$\Delta p = p - p_0$ 表示超出热平衡的多余的载流子，称为非平衡载流子。在通常情况下，由于电中性要求，非平衡电子浓度和非平衡空穴浓度相等$\Delta n = \Delta p$。在图 7-10 中虚线的框中示意表示非平衡载流子。

非平衡载流子在数目上对于多子和少子的影响显然是不同的。多子的数目一般很大，非平衡载流子通常不会对多子的数目产生显著的影响。但对少子来说，数目的变化十分显著。例如室温下，$n_0 = 2 \times 10^{15}$ cm^{-3} 的 N 型硅中，空穴浓度只有 $p_0 = 1 \times 10^{5}$ cm^{-3}。如果引入 10^{10} cm^{-3} 的非平衡载流子，虽然电子浓度的变化微不足道，但空穴浓度增加了 5 个数量级。因此讨论非平衡载流子时，常常最关心的是非平衡少数载流子。

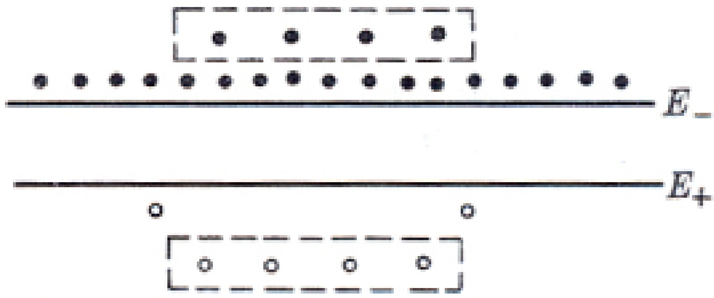


图 7－10　非平衡载流子示意图

非平衡载流子的复合和寿命

非平衡导带电子会自发跃迁回价带，使一个电子－空穴对消失，这是由非平衡恢复到平衡的自发过程。所谓热平衡，实际上是电子－空穴对不断产生和复合的动态平衡。当存在非平衡载流子时，这种动态平衡被破坏了。例如：电子、空穴浓度高于热平衡时，复合率将大于产生率，其净复合率等于复合率与产生率之差，这就是非平衡载流子的复合率。在最简单的情况下，非平衡载流子复合以一个固定的几率发生，单位时间、单位体积复合的数目可以写成

$$\text{非平衡载流子复合率} = \Delta n/\tau \qquad (7\text{-}53)$$

如果在恒定光照下保持一定的非平衡载流子浓度 $(\Delta n)_0$ 和 $(\Delta p)_0$，在光照撤去后，它将按下列方程逐渐消失：

$$\frac{d\Delta n}{dt} = -\frac{\Delta n}{\tau} \qquad (7\text{-}54)$$

其解为：

$$\Delta n = (\Delta n)_0 e^{-t/\tau} \qquad (7\text{-}55)$$

可见，在光照撤去后，非平衡载流子是随时间按指数衰减。τ 描述了非平衡载流子平均存在时间，常称为非平衡载流子的寿命。光照产生非平衡载流子可以使半导体的电导率明显增加，对于这种光电导现象，τ的大小非常重要。τ越小，反应速度越快，τ越大，光电导的效应越强。深能级杂质在促进复合作用上特别有效，成为主要决定寿命的杂质，被称为复合中心。

非平衡载流子的扩散

在金属和一般半导体的导电中，载流子都是依靠电场的作用而形成电流，称为漂移电流。但是，半导体中载流子还可以形成另一种形式的电流，叫做扩散电流。扩散电流的产生是因载流子浓度不均匀而造成的扩散运动。对于非平衡少数载流子来说，扩散往往成为主要的运动形式。在通常情况下，少子的数量极少，与多子相比，漂移电流是微不足道的。但有了非平衡载流子，可以不破坏电中性而形成载流子浓度的变化，从而形成显著的扩散电流。

考虑一个一维稳定扩散的情况。如以均匀光照射一半导体表面，光在很薄的一层内被吸收。产生的非平衡载流子通过扩散向体内运动。一边扩散，一边复合。在稳定光照下，将在半导体内建立起稳定的非平衡载流子分布。如图 7-11 所示。

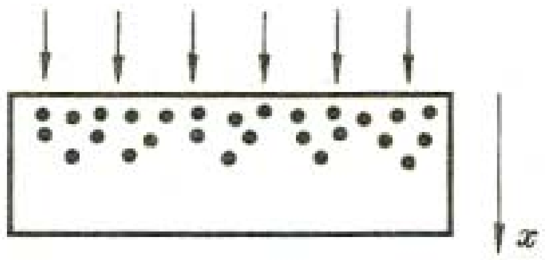


图 7－11　光产生的非平衡载流子分布

扩散运动是微观粒子热运动的结果，它遵从的规律为：单位时间内由于扩散运动通过单位横截面积的载流子数目，即扩散流密度 s 满足方程：

$$s = -D\frac{dN}{dx} \tag{7-56}$$

比例系数 D 称为扩散系数。N 表示非平衡少子浓度，负号表明扩散运动总是从浓度高的地方流到浓度低的地方。上式乘以载流子的电荷，就是扩散电流密度。非平衡载流子边扩散边复合，形成稳定的分布，其浓度分布满足连续性方程：

$$\frac{d}{dx}\left(-D\frac{dN}{dx}\right) - \frac{N}{\tau} = 0 \tag{7-57}$$

第一项表示因扩散造成的积累，第二项表示因复合而造成的损失。方程的普遍解为：

$$N = Ae^{-x/L} + Be^{+x/L}$$

其中扩散长度

$$L = \sqrt{D\tau}$$

考虑到边界条件：$x = 0, N = N_0;\quad x \to \infty, N \to 0,$ 有：

$$N(x) = N_0 e^{-x/L} \tag{7-58}$$

因此扩散流密度 s 为：

$$s = \frac{N_0 D}{L}e^{-x/L} \tag{7-59}$$

在 $x = 0$ 的边界处，扩散流密度为 N_0D/L。因为 N_0 就是边界处的非平衡载流子浓度，所以这个扩散流密度就好像是这些载流子全部以速度 D/L 运动而产生的。因此有时将 D/L 称为扩散速度。

PN 结

空间电荷区

PN 结是很多半导体器件的核心。在一块半导体材料中，如果一部分是 N 型区，一部分是 P 型区，在 N 型区和 P 型区交界面处就形成 PN 结。结的 P 型区一侧存在自由空穴以及相等浓度的带负电荷的已经电离的受主杂质原子；在结的 N 型区一侧存在自由电子以及相等浓度的带正电荷的已经电离的施主杂质原子。P 型区的空穴倾向于向 N 型区扩散，通过扩散均匀布满整个晶体，N 型区的电子倾向于向 P 型区扩散，通过扩散均匀布满整个晶体。但是扩散会破坏电中性，一旦发生由扩散引起的少量电荷的转移，在 P 型区一侧留下过量的带负电荷的已经电离的受主杂质原子；在 N 型区一侧留下过量的带正电荷的已经电离的施主杂质原子。形成空间电荷区，这种电荷偶极层产生一个自 N 型区指向 P 型区的自建电场。其中的电子和空穴复合，形成载流子的耗尽层。自建电场阻止载流子扩散。自建电场在空间电荷区形成电势差，使 P 型区相对于 N 型区具有负电势 $-V_D$，在 P 型区电子势能提高 qV_D，P 型区整个电子能级向上移动 qV_D，恰好补偿原来费米能级的差别，使 N 型区和 P 型区和费米能级拉平。由于半导体中载流子浓度远小于金属，因此在 PN 结处空间电荷区的宽度通常是微米数量级，其中存在很强的电场，对 P 型区空穴和 N 型区电子来说都是一个势垒，高度为 qV_D。

例题 28.1 已知 $T = 300$ K 时 Si 的本征载流子浓度 n_i＝1.45×10^{10} cm^{-3}，Si 的 PN 结 N 区掺杂为 N_D＝1.5×10^{16} cm^{-3}，P 区掺杂为 N_A＝1.5×10^{18}cm^{-3}，求平衡时势垒高度。

解：一般情况下 300 K 时所有的杂质全部电离：$n=N_D$，　$p=N_A$

N 区的费米能级由下式决定：$n = N_D = n_i e^{-\left(E_i^N - E_F^N\right)/kT}$，　$-\left(E_i^N - E_F^N\right) = kT\ln\dfrac{N_D}{n_i}$

P 区的费米能级由下式决定：$p = N_A = n_i e^{-\left(E_F^P - E_i^P\right)/kT}$，　$-\left(E_F^P - E_i^P\right) = kT\ln\dfrac{N_A}{n_i}$

$$E_i^P - E_i^N = E_i^P - E_F^P - E_i^N + E_F^N = kT\ln\frac{N_A}{n_i} + kT\ln\frac{N_D}{n_i} = kT\ln\frac{N_D N_A}{n_i^2}$$

平衡时此能级差等于静电势能，因此势垒高度为：$V = \dfrac{kT}{e}\ln\dfrac{N_A N_D}{n_i^2} = 0.755\ \mathrm{V}$

PN 结平衡载流子浓度

势垒电场恰好阻止浓度大的 N 型区电子向 P 型区扩散，同时阻止浓度大的 P 型区空穴向 N 型区扩散，势垒区中的电场称为自建场，它由 N 型区指向 P 型区，在平衡 PN 结中载流子的扩散和漂移恰好处于相对平衡。热平衡时 P 区导带底比 N 区导带底相对于费米能级的距离要大 qV_D，因此 P 型区边界处和 N 型区的电子浓度 n_{P}^0 和 n_{N}^0 满足：

$$\frac{n_{\mathrm{P}}^0}{n_{\mathrm{N}}^0} = e^{-qV_D/k_B T} \tag{7-60}$$

同样，热平衡时 N 型区边界处和 P 型区的空穴浓度 p_{N}^0 和 p_{P}^0 满足：

$$\frac{p_{\mathrm{N}}^0}{p_{\mathrm{P}}^0} = e^{-qV_D/k_B T} \tag{7-61}$$

超晶格结构

超晶格材料是用现代薄膜生长技术制成的一种新型的人工晶体。1970 年美国 IBM 公司的江崎 (Esaki) 和朱兆祥首次在半导体 GaAs 上制成超晶格以后，半导体超晶格的研究发展很快，不仅研制出 GaAs 和各种 III-V 族半导体超晶格材料，而且 IV-IV 族、II-VI 族和 Si 超晶格等也相继出现，半导体超晶格以及与此相联系的异质结中的许多物理现象，特别是二维电子气的许多量子效应引起了极大的兴趣。超晶格一般是人工生长的，两种或两种以上的晶体按一定的周期一层一层生长起来的晶体，每一层的厚度是原材料晶格常数的若干倍。迄今最典型的超晶格是由两种半导体材料薄层交替生长的，每个薄层一般含几个以至几十个原子层。

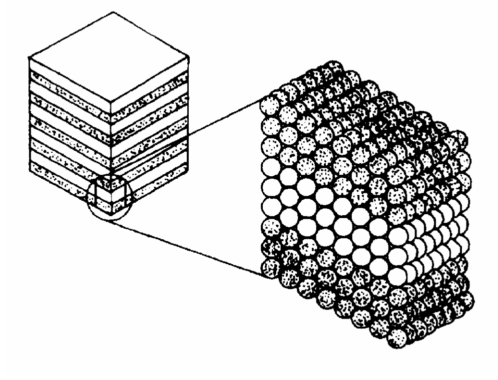


图 24.1 半导体超晶格结构。白球和黑球分别代表不同的原子。

量子阱

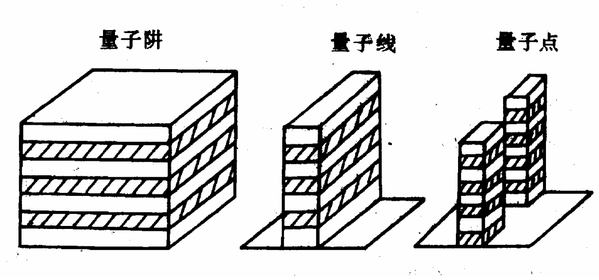
每种半导体材料都有自己的能带结构，A、B 两种材料制成超晶格，其最重要的特点是能带在 A、B 两种半导体界面处的突变。A 代表能隙宽度较窄的材料，A 层中的电子和空穴，它们若进入两边的 B 层，能量将处于 B 层材料的能隙内，只要 B 层不是十分薄，它们将基本被反射回去。也就是说，电子和空穴将被限制在 A 层中，好像掉入陷阱。这种限制电子和空穴的特殊能带结构被形象地称为“ 量子阱 ”。由于它的近原子尺寸的限制作用，就象原子内限制电子的库仑作用一样，使电子的能量

只能取某些“ 量子化 ”值。在量子阱中的电子，由于在生长方向上的运动受到限制，只能在垂直于生长方向的平面内运动，因此具有二维运动的特性，理论上已经证明，这种二维运动的电子所发射的光比在体材料中三维运动的电子发射的光更强，能量更集中。因此更适合于制作激光器。目前用量子阱制成的激光器阈值电流可低于 10 Acm^{-2}，只有通常的双异质结激光器的 1/100，量子阱、超晶格在光双稳器件、红外探测器以及共振隧道器件方面也有许多新的应用。

量子线和量子点

量子线、量子点是利用分子束外延，半导体微细加工技术制成的。理想的量子线和量子点如图所示，其中阴影部分和无阴影部分分别代表两种材料。量子线中的电子在两个方向的运动受到限制，限制尺度在 100 nm 以下。电子只能在一个方向上自由运动。在量子点中，电子运动在三个方向上都受到限制。由于量子限制效应，原来电子运动的能带将会分裂成一系列分立的能级，态密度发生本质的变化。因此量子线和量子点中的电子运动分别具有一维和零维的特点。用量子线和量子点制成的激光器，预计阈值电流将进一步降低，达到μA 量级，同时特征温度大大提高。

图 24.2 量子阱、量子线和量子点示意图



量子隧穿

如果 B 层不是十分薄，电子和空穴将基本上不能穿透，这时超晶格很大程度上成为一系列基本独立的量子阱。B 材料对量子阱中电子（空穴）的作用就象量子力学中的典型势垒，限制电子（空穴）在阱内运动。按照量子力学，电子（空穴）也可以穿入势垒进入 B 材料的能隙内，不过将受很强的反射作用，，只有 B 的势垒很低和很薄时才有一定的穿透几率，这种穿透势垒的过程常称为隧穿。

量子霍尔效应

二维电子气

在异质结、MOS 系统和超晶格中都可能存在二维电子气，以 MOS 结构为例来分析二维电子气的性质。以 z 方向表示垂直界面的方向，电子在平行界面的 x-y 平面内运动是自由的。在 z 方向的运动是量子化的。形成一系列的量子能级 E_0，E_1，E_2，...如图 7-19(a)所示。对应某一能级 E_i，在 x-y 平面内运动由波数 $k(k_x, k_y)$标志，本征值为：

$$E_i+\frac{\hbar^2k^2}{2m^*}$$

所以对应每一个 z 方向的量子化能级，电子的二维运动形成一个子能带，如图 7-19(b)所示。二维电子气单位面积的能态密度是一个常数，如图 7-19(c)所示。

$$N(E)=\frac{m^*}{\pi\hbar^2}$$

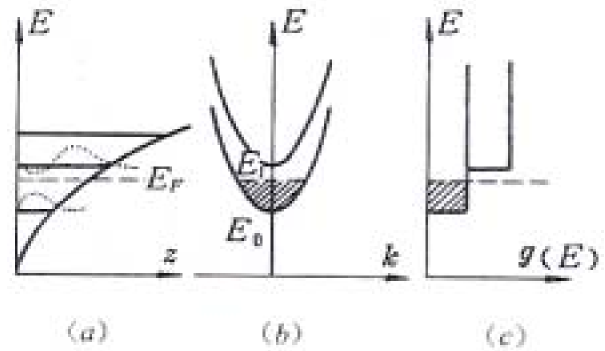


图 7-19 在反型层中，在垂直于表面方向上电子运动的量子化(a)，二维子带(b)和二维子带的态密度(c)

电子只占据最低子带的情况称为量子极限，这时是理想的二维电子气系统。量子极限的条件为：

$$N_s < \frac{m^*}{\pi\hbar^2}(E_1 - E_0)$$

N_s 是单位面积的电子数，在 MOS 系统中，可以由栅压控制。

严格求解能量 E_1，E_2，... 是相当复杂的问题。因为要求解本征态，首先要知道势垒的具体形状，实际上就是静电势的分布，而它又和电子的分布有关，因此是有关电子态和静电势分布的自洽求解的问题。如果用一个平均电场去代替变化的电场，平均电场取界面最大电场的一半，由高斯定理得最大电场为 $N_s q/\varepsilon\varepsilon_0$，则平均电场为：

$$\bar{\varepsilon} = N_s q / 2\varepsilon\varepsilon_0$$

设界面处 $z = 0$，则势能变化为 $V = q\bar{\varepsilon}z$，电子在 z 方向的定态薛定谔方程为：

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m^*}\frac{2}{z^2} + q\bar{\varepsilon}z\right)\varphi(z) = E\varphi(z) \qquad (7\text{-}75)$$

这个方程的解是 Airy 函数，其解的本征值为：

$$E_i = \frac{(q\hbar\bar{\varepsilon})^{2/3}}{(2m^*)^{1/2}}S_i \qquad (7\text{-}76)$$

S_i 的前五个值为 S_0＝2.338, S_1＝4.087, S_2＝5.520, S_3＝6.787, S_4＝7.944，若 $\bar{\varepsilon} = 3\times10^4$ V/cm，$m^* = 0.4m$，则可估算出 E_0＝22.2 meV，E_1＝38.8 meV，因此 E_1–E_0＝16.6 meV，可以估算出反型层的宽度大约为 100 Å

磁场中的朗道能级

若在半导体表面同时施加垂直强磁场，这时电子是完全极化的，则表面子能带将进一步分裂成朗道能级。磁场使平行于表面的运动量子化。朗道能级的简并度为 qB/h。单位表面积磁量子化可以表现出输运性质的振荡现象。

量子霍耳效应

1980 年克利青 (Kilitzing) 等人在低温 (1.5 K) 和强磁场 (18.9 T) 测量 Si－MOSFET 的反型层中二维电子气的霍耳效应时发现，当栅压增加时，也就是反型层中的电子浓度增加时，霍耳电阻－栅压图上出现一系列台阶，如图 7-20 所示。

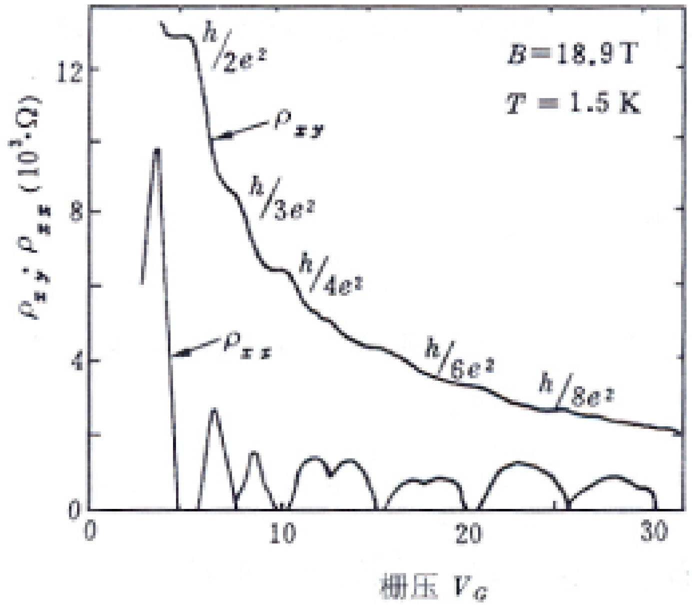


图 7－20

纵坐标ρ_{xy}称为霍耳电阻，在电流 I 沿 x 方向，霍耳电压 V 在 y 方向时，$\rho_{xy}=-V/I$，与霍耳系数 $R=V/IB$ 的关系是

$$\rho_{xy}=-RB \tag{7-77}$$

量子霍耳效应表明，当磁场一定，通过改变栅压 V_G 变化反型层中载流子的数目，测量霍耳电阻，则在某些 V_G 值，霍耳电阻出现平台，平台值是量子化的，准确等于 h/q^2×整数。因为霍耳系数的基本公式：

$$R=-\frac{1}{N_s e}$$

代入 $R_{xy}=-RB$ 得到

$$\rho_{xy}=-B/N_s q$$

如果 N_s 正好填满 i 个朗道能级，则 $N_s=iqB/h$，代入上式，正好有：

$$\rho_{xy}=\frac{h}{iq^2}$$

这就是量子霍耳效应的平台值。同时，正好在平台出现的地方纵向电阻$\rho_{xx}=0$，克利青因此获 1985 年诺贝尔物理学奖。1982 年崔奇等人利用高迁移率的 $Al_xGa_{1-x}As/GaAs$ 异质结超晶格，在更高的磁场强度 ($B\sim20$ T) 和非常低的温度 ($T\sim0.1$ K) 发现了这种新的量子霍耳效应。平台不仅出现在 i 为整数处，而且还出现在等分数处，称为分数量子霍耳效应。

习题

7.3 已知 Si 中只含有施主杂质，$N_D=10^{15}$cm^{-3}，现在 40K 下测得电子浓度为 10^{12} cm^{-3}，试估算施主杂质的电离能。

7.4 某一 N 型半导体电子浓度为 1×10^{15}cm^{-3}，电子迁移率为 1000 cm^2/V·s，求其电阻率。

7.5 已知 T＝300K，硅的本征载流子浓度 $n_i=1.5\times10^{10}$cm^{-3}，硅 PN 结 N 区掺杂为 $N_D=1.5\times10^{16}$cm^{-3}，P 区掺杂为 $N_A=1.5\times10^{18}$cm^{-3}，求平衡时势垒高度。

第二十九讲：密度泛函理论

多粒子系统的薛定谔方程[1]

确定固体电子能级的出发点是组成固体的多粒子系统的薛定谔方程：

$$H\Psi(\mathbf{r},\mathbf{R}) = E^H\Psi(\mathbf{r},\mathbf{R}) \tag{29.1}$$

以后用 $\mathbf{r}$ 表示所有电子坐标$\{\mathbf{r}_i\}$的集合；用 $\mathbf{R}$ 表示所有原子核坐标$\{\mathbf{R}_j\}$的集合。如果不考虑其他外场的作用，哈密顿量应包括组成固体的所有粒子（原子核和电子）的动能和这些粒子之间的相互作用能，形式上写成

$$H = H_e + H_N + H_{e-N} \tag{29.2}$$

这里

$$H_e(\mathbf{r}) = T_e(\mathbf{r}) + V_e(\mathbf{r}) = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2_{\mathbf{r}_i} + \frac{1}{2}\sum_{i,i'}{}' \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i'}|} \tag{29.3}$$

其中第一项为电子的动能；第二项为电子与电子间库仑相互作用能，求和遍及除 $i = i'$外的所有电子；m 是电子质量。而

$$H_N(\mathbf{R}) = T_N(\mathbf{R}) + V_N(\mathbf{R}) = -\sum_j \frac{\hbar^2}{2M_j}\nabla^2_{\mathbf{R}_j} + \frac{1}{2}\sum_{j,j'}{}' V_N(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_{j'}) \tag{29.4}$$

这里第一项为核的动能；第二项为核与核的相互作用能，求和遍及除 $j = j'$外的所有原子核，M_j 是第 j 个核的质量。这里没有给出核与核的相互作用能的具体形式，只是假定它与两核之间的位矢差 $\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_{j'}$有关。

电子和核的相互作用能形式上给出为

$$H_{e-N}(\mathbf{r},\mathbf{R}) = -\sum_{i,j} V_{e-N}(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j) \tag{29.5}$$

以上 5 个方程构成了固体的非相对论量子力学描述的基础。

绝热近似：电子运动与离子运动的分离

在 H_e 中，只出现电子坐标 $\mathbf{r}$；而在 H_N 中，只出现原子核坐标 $\mathbf{R}$；只有在电子和原子核相互作用项 $H_{e\text{-}N}$ 中，电子坐标和原子核坐标才同时出现。简单地略去该项是不合理的，因为它与其他相互作用是同一数量级的。但是，还是有可能将原子核的运动和电子的运动分开考虑，其理由便是核的质量比电子的质量大得多。原子核的质量 M_j 大约是电子质量 m 的一千倍，因此速度比电子的小得多。电子处于高速运动中，而原子核只是在它们的平衡位置附近振动；电子能绝热于核的运动，而原子核只能缓慢地跟上电子分布的变化。因此，有可能将整个问题分成两部分考虑：考虑电子运动时原子核是处在它们的瞬时位置上，而考虑核的运动时则不考虑电子在空间的具体分布。这就是玻恩 (M. Born) 和奥本海默 (J. E. Oppenheimer) 提出的绝热近似或玻恩-奥本海默近似。

对多粒子系统的薛定谔方程 (29.1)，其解可写为

$$\Psi_n(\mathbf{r},\mathbf{R}) = \sum_n \chi_n(\mathbf{R})\Phi_n(\mathbf{r},\mathbf{R}) \tag{29.6}$$

其中 $\Phi_n(\mathbf{r},\mathbf{R})$ 为多电子哈密顿量

$$H_0(\mathbf{r},\mathbf{R}) = H_e(\mathbf{r}) + V_N(\mathbf{R}) + H_{e-N}(\mathbf{r},\mathbf{R}) \tag{29.7}$$

所确定的薛定谔方程

$$H_0(\mathbf{r},\mathbf{R})\Phi_n(\mathbf{r},\mathbf{R}) = E_n(\mathbf{R})\Phi_n(\mathbf{r},\mathbf{R}) \tag{29.8}$$

的解。这里 n 是电子态量子数，原子核坐标的瞬间位置 $\mathbf{R}$ 在电子波函数中只作为参数出现。

Hartree－Fock 近似

Hartree 方程

通过绝热近似，将电子的运动与原子核的运动分开，得到了多电子薛定谔方程：

$$\left[-\sum_i \nabla^2_{\mathbf{r}_i} + \sum_i V(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2}\sum_{i,i'}{}' \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i'}|}\right]\phi = \left[\sum_i H_i + \sum_{i,i'} H_{ii'}\right]\phi = E\phi \tag{29.9}$$

已经采用原子单位：$e^2=1$，$\hbar=1$，$2m=1$。为方便起见，上式写成单粒子算符 H_i 和双粒子算符 $H_{ii'}$ 的形式。解这个方程的困难在于电子之间的相互作用项 $H_{ii'}$。假定没有该项，那么多电子问题就可以变为单电子问题，即可用互不相关单个电子在给定势场中的运动来描述。这时多电子薛定谔方程简化为

$$\sum_i H_i \phi = E\phi \tag{29.10}$$

它的波函数是每个电子波函数 $\varphi_i(\boldsymbol{r}_i)$ 的连乘积：

$$\phi(\boldsymbol{r}) = \varphi_1(\boldsymbol{r}_1)\varphi_2(\boldsymbol{r}_2)\cdots\varphi_n(\boldsymbol{r}_n) \tag{29.11}$$

这种形式的波函数被称为 Hartree 波函数。代入式 (35.10) 后分离变量，并令 $E=\sum_i E_i$ 后就可得到单电子方程：

$$H_i\varphi_i(\boldsymbol{r}_i) = E_i\varphi_i(\boldsymbol{r}_i) \tag{29.12}$$

由于双粒子算符 $H_{ii'}$ 的存在，这样做显然是错误的。尽管如此，单电子波函数乘积式 (29.11) 仍然是多电子薛定谔方程 (29.9) 的近似解。这种近似成为 Hartree 近似。现用波函数 (29.11) 计算能量期待值 $E=\langle\phi|H|\phi\rangle$。假定 φ_i 正交归一化，即 $\langle\varphi_i|\varphi_j\rangle=\delta_{ij}$，就有

$$E=\langle\phi|H|\phi\rangle=\sum_i\langle\varphi_i|H_i|\varphi_i\rangle+\frac{1}{2}\sum_{i,i'}{}'\langle\varphi_i\varphi_{i'}|H_{ii'}|\varphi_i\varphi_{i'}\rangle \tag{29.13}$$

根据变分原理，由每一个 φ_i 描写的最佳基必给出系统能量 E 的极小值。将 E 对 φ_i 作变分，E_i 作为拉格朗日乘子，

$$\delta\left[E-\sum_i E_i\left(\langle\varphi_i|\varphi_i\rangle-1\right)\right]=0 \tag{29.14}$$

就得到

$$\langle\delta\varphi_i|H_i|\varphi_i\rangle+\sum_{i'\neq i}\langle\delta\varphi_i\varphi_{i'}|\frac{1}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}|\varphi_i\varphi_{i'}\rangle-E_i\langle\delta\varphi_i|\varphi_i\rangle$$

$$=\langle\delta\varphi_i|H_i+\sum_{i'\neq i}\langle\varphi_{i'}|\frac{1}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}|\varphi_{i'}\rangle-E_i|\varphi_i\rangle=0$$

上式与 $\delta\varphi_i^*$ 无关，因此省去位矢的下标候有

$$\left[-\nabla^2+V(\boldsymbol{r})+\sum_{i'(\neq i)}\int d\boldsymbol{r}'\frac{|\varphi_{i'}(\boldsymbol{r}')|^2}{|\boldsymbol{r}'-\boldsymbol{r}|}\right]\varphi_i(\boldsymbol{r})=E_i\varphi_i(\boldsymbol{r}) \tag{29.15}$$

这是单电子方程，称为 Hartree 方程。它描写了 $\boldsymbol{r}$ 处单个电子在晶格势 $V(\boldsymbol{r})$ 和其他所有电子的平均势场中的运动。方程左边第三项表示其余电子对第 i 个电子的库仑排斥作用，用只与第 i 个电子坐标相关的平均场代替，这样多电子问题就可以化为单电子问题。哈特里提出采用逐步近似，最后达到自洽的方案解此方程。即先假设一个适当的中心势，

$$V^{(0)}(\boldsymbol{r})=V(\boldsymbol{r})+\sum_{i'(\neq i)}\int d\boldsymbol{r}'\frac{|\varphi_{i'}(\boldsymbol{r}')|^2}{|\boldsymbol{r}'-\boldsymbol{r}|} \tag{29.16}$$

代替方程中哈密顿量中的第二第三项之和，求解单电子波函数，然后用所得波函数代入(29.16)，计算出它的值。与原来假设的 $V^{(0)}(\boldsymbol{r})$ 比较，根据其差别，重新调整所设的中心势，取为 $V^{(1)}(\boldsymbol{r})$，重复上述计算过程，直到在要求的精度范围内，假设的中心势与计算的中心势一致为止，即前后自洽，这就是哈特里的自洽场方法。

Fock 近似

Hartree 波函数中每个电子的量子态不同，满足不相容原理，但是还没有考虑电子交换反对称性。对处于位矢 $\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2,\cdots, \boldsymbol{r}_N$,的 N 个电子，共有 N！种不同的排列。由于电子的不可区分，这 N！种不同的排列都是等价的。如果我们记第 i 个电子在坐标 $\boldsymbol{q}_i$ 处的波函数为 $\varphi_i(\boldsymbol{q}_i)$，这里 $\boldsymbol{q}_i$ 已包含位置 $\boldsymbol{r}_i$ 和自旋，那么形如

$$\phi(\boldsymbol{q}_1,\boldsymbol{q}_2,\cdots,\boldsymbol{q}_N)=\frac{1}{\sqrt{N!}}\begin{vmatrix}\varphi_1(\boldsymbol{q}_1) & \varphi_2(\boldsymbol{q}_1) & \cdots & \varphi_N(\boldsymbol{q}_1)\\ \varphi_1(\boldsymbol{q}_2) & \varphi_2(\boldsymbol{q}_2) & \cdots & \varphi_N(\boldsymbol{q}_2)\\ & \cdots & & \\ \varphi_1(\boldsymbol{q}_N) & \varphi_2(\boldsymbol{q}_N) & \cdots & \varphi_N(\boldsymbol{q}_N)\end{vmatrix} \tag{29.17}$$

的 Slater 行列式是满足上述要求的：交换任意两个电子，相当于交换行列式的两行，行列式差一符号。于是，如果两个电子有相同的坐标，则波函数为零。行列式前的因子是为了归一化的需要，已假定φ_i是正交归一化的。

由于体系的哈密顿量不含自旋，波函数的变量可以分离，即

$$\varphi_i(\boldsymbol{q}_i)=\psi_i(\boldsymbol{r})\,\chi_i(\sigma) \tag{29.18}$$

其中$\psi_i(\boldsymbol{r})$是坐标部分，$\chi_i(\sigma)$是自旋函数，自旋向上简记为α，向下简记为β。

在波函数用 Slater 行列式的表述中，交换一对电子相当于行列式中两列互换，波函数变号，满足反对称要求。这种表述也引进了泡利不相容原理导致的电子间空间位置的关联，即自旋平行取向的电子要彼此远离，因为两自旋取向相同的电子处于同一位置，相当于行列式中两列相等，波函数为零，这也是单电子波函数(29.18)中必须包括自旋部分的原因。

现在用 Slater 行列式来求能量的期待值：

$$\begin{aligned}E=\langle\phi|H|\phi\rangle&=\sum_i\int d\boldsymbol{r}_1\varphi_i^*(\boldsymbol{q}_1)H_i\varphi_i(\boldsymbol{q}_1)+\frac{1}{2}\sum_{i,i'}{}'\int d\boldsymbol{r}_1 d\boldsymbol{r}_2\frac{|\varphi_i(\boldsymbol{q}_1)|^2|\varphi_{i'}(\boldsymbol{q}_2)|^2}{|\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2|}\\&\quad-\frac{1}{2}\sum_{i,i'}{}'\int d\boldsymbol{r}_1 d\boldsymbol{r}_2\frac{\varphi_i^*(\boldsymbol{q}_1)\varphi_i(\boldsymbol{q}_2)\varphi_{i'}^*(\boldsymbol{q}_2)\varphi_{i'}(\boldsymbol{q}_1)}{|\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2|}\end{aligned} \tag{25.19}$$

现在的能量期待值与式(29.13)相比多出一交换项，变分条件也多出一项

$$\delta\left[E-\sum_{i,i'}\lambda_{ii'}\left(\langle\varphi_i|\varphi_{i'}\rangle-\delta ii'\right)\right]=0 \tag{29.20}$$

取变分后得

$$\begin{aligned}&\left[-\nabla^2+V(\boldsymbol{r}_1)\right]\varphi_i(\boldsymbol{q}_1)+\sum_{i'}\int d\boldsymbol{r}_2\frac{|\varphi_{i'}(\boldsymbol{q}_2)|^2}{|\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2|}\varphi_i(\boldsymbol{q}_1)\\&-\sum_{i'}\int d\boldsymbol{r}_2\frac{\varphi_{i'}^*(\boldsymbol{q}_2)\varphi_i(\boldsymbol{q}_2)}{|\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2|}\varphi_{i'}(\boldsymbol{q}_1)=\sum_{i'}\lambda_{ii'}\varphi_{i'}(\boldsymbol{q}_1)\end{aligned} \tag{29.21}$$

上式可以变换为

$$\begin{aligned}&\left[-\nabla^2+V(\boldsymbol{r})\right]\varphi_i(\boldsymbol{r})+\sum_{i'\neq i}\int d\boldsymbol{r}'\frac{|\varphi_{i'}(\boldsymbol{r}')|^2}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}\varphi_i(\boldsymbol{r})\\&-\sum_{i'\neq i}\int d\boldsymbol{r}'\frac{\varphi_{i'}^*(\boldsymbol{r}')\varphi_i(\boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}\varphi_{i'}(\boldsymbol{r})=E_i\varphi_i(\boldsymbol{r})\end{aligned} \tag{29.22}$$

上式表示的单电子方程就是 Hartree－Fock 方程。可以进一步化简为

$$\left[-\nabla^2+V(\boldsymbol{r})-\int d\boldsymbol{r}'\frac{\rho(\boldsymbol{r}')-\bar{\rho}^{HF}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}\right]\varphi_i(\boldsymbol{r})=E_i\varphi_i(\boldsymbol{r}) \tag{29.23}$$

现在第二项和第三项只与 $\boldsymbol{r}$ 有关，这两项合在一起作为一个对所有电子均匀分布的有效势场出现

$$\left[-\nabla^2+V_{eff}(\boldsymbol{r})\right]\varphi_i(\boldsymbol{r})=E_i\varphi_i(\boldsymbol{r}) \tag{29.24}$$

这样我们已经将一个多电子的薛定愕方程通过 Hartree－Fock 近似简化为单电子有效势方程。

Koopmans 定理

最后我们来看拉格朗日乘子 E_i 的意义。将第 i 个电子从系统中移走，看系统的能量变化。对于一个电子数为 10^{29} 数量级的系统，可以假定移走第 i 个电子不改变其他单电子波函数$\varphi_{i'}(i'\neq i)$，于是，能量的改变为

$$\Delta E=\langle\phi'|H|\phi'\rangle-\langle\phi|H|\phi\rangle \tag{29.25}$$

这里$<\phi|H|\phi>$由式 (29.19) 确定；ϕ'是从式 (29.17) 得到，即将第 i 行和第 i 列去掉而得到。上式能

量差中，只有 i' 或 i' 等于 i 的项仍保留，

$$
\begin{aligned}
-\Delta E &= \int d\boldsymbol{r}_1 \varphi_i^*(\boldsymbol{q}_1) H_i \varphi_i(\boldsymbol{q}_1) + \sum_{i'(\neq i)} \int d\boldsymbol{r}_1 d\boldsymbol{r}_2 \frac{|\varphi_i(\boldsymbol{q}_1)|^2 |\varphi_{i'}(\boldsymbol{q}_2)|^2}{|\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2|} \\
&- \sum_{i'(\neq i)} \int d\boldsymbol{r}_1 d\boldsymbol{r}_2 \frac{\varphi_i^*(\boldsymbol{q}_1)\varphi_i(\boldsymbol{q}_2)\varphi_{i'}^*(\boldsymbol{q}_2)\varphi_{i'}(\boldsymbol{q}_1)}{|\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2|} = E_i
\end{aligned} \tag{29.26}
$$

式中 E_i 具有单电子能量的意义，即$-E_i$ 是从该系统中移走一个电子所需的能量；换句话说，将一个电子从 i 态移到 k 态所需能量为 E_k-E_i。这一表述归结为 Koopmans 定理。能带理论中的电子能级的概念来源于此。

我们知道，系统精确的波函数必须是某些算符，比如哈密顿算符 H 和自旋算符 S^2 的本征值。这个条件是指系统的波函数，而不是单粒子波函数本身。然而，单个 Slater 行列式 (29.17) 函数一般不是有关算符的共同本征函数。一个行列式函数如果是算符 S_z 的本征函数，它通常不是 S^2 完备的本征函数。为了得到 S^2 的本征函数，必须构成具有确定 S_z 值的行列式的线形组合：

$$
\phi = \sum_l a_l \phi_l \tag{29.27}
$$

其中ϕ_l 为形如式 (29.17) 的单个行列式。这是对称性对波函数性质的要求。但是，具有这样对称性的波函数不一定使系统能量最低。很可能出现这样的情况，放松对称性的要求，会得到能量更低的极值，系统能量的绝对极小值可以不满足所要求的对称性。如果强使行列式具有适当的对称性，可能得到高得多的能量，这就是 Hartree-Fock 方程的对称性困难。

密度泛函理论基础

单电子近似的近代理论是在密度泛函理论的基础上发展起来的。建立于 Hohenberg-Kohn 定理上的密度泛函理论不但给出了将多电子问题简化为单电子问题的理论基础，同时也成为分子和固体的电子结构和总能量计算的有力工具，因此密度泛函理论是多电子系统理论基态研究的重要方法。

Thomas－Fermi 模型[2]

基于统计的考虑，Thomas 和 Fermi 于 1927 年几乎同时分别提出，将多电子运动空间划分为边长为 l 的小容积（立方元胞）$\Delta\upsilon=l^3$。其中含有ΔN 个电子，不同元胞中所含电子数不同。假定在温度近于 0K 时每一元胞中电子的行为是独立的 Fermi 粒子，并且每个元胞是无关的。则有三维有限深势阱中自由粒子的能级公式：

$$
\varepsilon(n_x, n_y, n_z) = \frac{h^2}{8ml^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = \frac{h^2}{8ml^2} R^2 \tag{29.28}
$$

能量小于ε的分立能级个数可以近似地由在空间（n_x, n_y, n_z）中以 R 为半径的球体的八分之一的容积来确定。及量子态数$\phi(\varepsilon)$为

$$
\phi(\varepsilon) = \frac{1}{8}\left(\frac{4}{3}\pi R^3\right) = \frac{\pi}{6}\left(\frac{8ml^2\varepsilon}{h^2}\right)^{3/2} \tag{29.29}
$$

而在ε～ε＋$d\varepsilon$间的能级数可如下给出

$$
g(\varepsilon)\Delta\varepsilon = \phi(\varepsilon + d\varepsilon) - \phi(\varepsilon) = \frac{\pi}{4}\left(\frac{8ml^2}{h^2}\right)^{3/2} \varepsilon^{1/2}\delta\varepsilon + o\left((\delta\varepsilon)^2\right) \tag{29.30}
$$

式中 $g(\varepsilon)$为能量为ε的态密度。

为了求出含ΔN 个电子的元胞的总能量，需要用能量的占有率 $f(\varepsilon)$，由 Feimi－Dirac 分布

$$
f(\varepsilon) = \frac{1}{1 + e^{(\varepsilon-\mu)/kT}} \tag{29.31}
$$

在 0K 附近温度，上式可化为如下阶梯函数，即

$$f(\varepsilon)=\begin{cases}1 & \varepsilon<\varepsilon_F\\ 0 & \varepsilon>\varepsilon_F\end{cases} \tag{29.31}$$

式中ε_F 为费米能级。可知能量小于ε_F 的态是电子占据的；而高于ε_F 的态则是空的。ε_F 乃是化学势μ的零温极限。

体积元内所有占据态的能量加为元胞中电子总能量

$$\begin{aligned}\Delta E&=2\int\varepsilon f(\varepsilon)g(\varepsilon)d\varepsilon\\&=4\pi\left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2}l^3\int_0^{\varepsilon_F}\varepsilon^{3/2}d\varepsilon=\frac{8\pi}{5}\left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2}l^3\varepsilon_F^{5/2}\end{aligned} \tag{29.32}$$

ε_F 由下式确定

$$\Delta N=2\int f(\varepsilon)g(\varepsilon)d\varepsilon=\frac{8\pi}{3}\left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2}l^3\varepsilon_F^{3/2} \tag{29.33}$$

由上面两式可得

$$\Delta E=\frac{3}{5}\Delta N\varepsilon_F=\frac{3h^2}{10m}\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{2/3}l^3\left(\frac{\Delta N}{l^3}\right)^{5/3} \tag{29.34}$$

式中$\Delta N/l^3=\Delta N/\Delta V=\rho$为每一元胞的电子密度 ,不同元胞的$\rho$值可以不同，上式反映出电子动能与电子密度之间的联系。加和所有元胞的贡献，使得总动能为

$$T_{TF}[\rho]=C_F\int\rho^{5/3}(\boldsymbol{r})d\boldsymbol{r} \tag{29.35}$$

其中

$$C_F=\frac{3}{10}\left(3\pi^2\right)^{2/3}=2.871 \tag{29.36}$$

由于式中被积分函数$\rho(\boldsymbol{r})$仍然是个待定函数，所以上式为一泛函方程，称为动能泛函。注意这里是在$\Delta V\to 0$ 的极限下，$\rho=\Delta N/\Delta V\equiv\rho(\boldsymbol{r})$为有限的，故而可以积分代替求和。电子的动能严格地讲应当由一阶密度矩阵给出，由$\rho(\boldsymbol{r})$表出是一种近似。

Hohenberg-Kohn 定理

密度泛函理论的基础是建立在 P. Hohenberg 和 W. Kohn 定理（Phys. Rev. B, 136 (1964), 864）：

定理一：

N 个电子的体系的基态电子密度$\rho(\boldsymbol{r})$和作用在体系上的外加势场$\upsilon(\boldsymbol{r})$有一一对应关系。这里，视相差一无实质意义常数的势场为同一势场。

证明：N 个电子的体系的哈密顿量可写成

$$H=T+V+V_{ee} \tag{29.37}$$

其中 T 是动能项，V 是外加势场，对于固体中的电子，可以是离子实对电子的作用：

$$V=\sum_i\upsilon(\boldsymbol{r}_i),\quad \upsilon(\boldsymbol{r})=-\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\sum_n\frac{Ze^2}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_n|} \tag{29.38}$$

V_{ee}是电子-电子间相互作用项。

给定外场$\upsilon(\boldsymbol{r})$对应于确定的基态电子密度是显然的。因为外场给定，则体系的哈密顿量(29.37)已知，原则上可得到所有的本征能量和本征波函数，特别是基态波函数$\Psi(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\cdots,\boldsymbol{r}_N)$，由此可算出电子密度：

$$\rho(\boldsymbol{r})=\left\langle\Psi(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\cdots\boldsymbol{r}_N)\right|\sum_i\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_i)\left|\Psi(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\cdots\boldsymbol{r}_N)\right\rangle \tag{29.39}$$

这里为了简单，去掉了自旋变量，这样做并不影响下面的讨论。定理新在知道基态电子密度$\rho(\boldsymbol{r})$，可

唯一地确定相应的外加势场$\upsilon(\boldsymbol{r})$，下面就非简并基态情况加以证明。

假定$\rho(\boldsymbol{r})$是 N 个电子在势场$\upsilon_1(\boldsymbol{r})$中非简并基态的电子密度，相应的基态波函数为$\Psi_1$，能量为 E_1。由于总哈密顿量中的外加势场可写成

$$V_1=\sum_i\int\upsilon_1(\boldsymbol{r})\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_i)d\boldsymbol{r} \tag{29.40}$$

的形式，

$$E_1=\langle\Psi_1|H_1|\Psi_1\rangle=\langle\Psi_1|T+V_{ee}|\Psi_1\rangle+\int\upsilon_1(\boldsymbol{r})\rho(\boldsymbol{r})d\boldsymbol{r} \tag{29.41}$$

现在假定存在另一势场$\upsilon_2(\boldsymbol{r})\neq\upsilon_1(\boldsymbol{r})+$ 常数，相应的非简并基态波函数$\Psi_2\neq e^{i\theta}\Psi_1$，但有同样的$\rho(\boldsymbol{r})$，这样

$$E_2=\langle\Psi_2|T+V_{ee}|\Psi_2\rangle+\int\upsilon_2(\boldsymbol{r})\rho(\boldsymbol{r})d\boldsymbol{r} \tag{29.42}$$

由于Ψ_2并不是 H_1 的基态波函数，

$$\begin{aligned}E_1<\langle\Psi_2|H_1|\Psi_2\rangle&=\langle\Psi_2|T_1+V_{ee}|\Psi_2\rangle+\int\upsilon_1(\boldsymbol{r})\rho(\boldsymbol{r})d\boldsymbol{r}\\&=E_2+\int[\upsilon_1(\boldsymbol{r})-\upsilon_2(\boldsymbol{r})]\rho(\boldsymbol{r})d\boldsymbol{r}\end{aligned} \tag{29.43}$$

类似地有

$$E_2<E_1+\int[\upsilon_2(\boldsymbol{r})-\upsilon_1(\boldsymbol{r})]\rho(\boldsymbol{r})d\boldsymbol{r} \tag{29.44}$$

上面两式相加，得到矛盾的结果

$$E_1+E_2<E_1+E_2 \tag{29.45}$$

这表明当$\upsilon_2(\boldsymbol{r})\neq\upsilon_1(\boldsymbol{r})+$常数时假定有相同的是不对的，定理得证。

按照这一定理，已知基态电子密度$\rho(\boldsymbol{r})$，则 $\upsilon(\boldsymbol{r})$进而 H 被唯一确定，因此也唯一地确定着从 H 通过解含时和不含时薛定谔方程得到的体系的所有性质，$\rho(\boldsymbol{r})$是一个决定系统基态物理性质的基本变量。

这个定理有一个推论：从波函数出发，按照变分原理，N 个电子的体系的基态能量

$$E=\min_\Psi\langle\Psi|H|\Psi\rangle \tag{29.46}$$

其中Ψ是归一化的尝试波函数，基态能量最低。从电子密度出发，按照已经证明的定理，体系的基态能量，基态的电子动能和电子－电子相互作用势能均为$\rho(\boldsymbol{r})$的泛函，当$\rho(\boldsymbol{r})$为正确的基态密度时，基态能量极小，即

$$E=\min_{\rho(\boldsymbol{r})}E[\rho(\boldsymbol{r});\upsilon(\boldsymbol{r})]=\min_{\rho(\boldsymbol{r})}\left\{T[\rho(\boldsymbol{r})]+V_{ee}[\rho(\boldsymbol{r})]+\int\upsilon(\boldsymbol{r})\rho(\boldsymbol{r})d\boldsymbol{r}\right\} \tag{29.47}$$

其中$\upsilon(\boldsymbol{r})$作为固定的参数放在分号后。这个推论也称为定理二。定理二的要点是：在粒子数不变条件下能量泛函对密度函数的变分就得到系统基态的能量。

比较(29.46)和(29.47)两式，可以看出密度泛函理论的处理在形式上有很大的进步：涉及 $3N$ 维尝试波函数求能量极小的问题，转变为对 3 维尝试密度的计算。$T[\rho(\boldsymbol{r})]+V_{ee}[\rho(\boldsymbol{r})]$是普适的，并不依赖于$\upsilon(\boldsymbol{r})$，也是好的方面；但泛函的具体形式并不清楚，需要合适的近似处理。

Kohn-Sham 方程

对相互作用多电子体系的哈特里处理，实际上是把问题等效于在外加势场（离子实产生的势场及电子的库仑平均场）中的非相互作用电子。鉴于这一方法在很多问题上的成功，Kohn 和 L. J. Sham（沈吕九）建议 (Phys. Rev. 140 (1965), A1133) 将(29.47)中的能量泛函写成：

$$\begin{aligned}E[\rho(\boldsymbol{r})]&=T_0[\rho(\boldsymbol{r})]+\int\upsilon(\boldsymbol{r})\rho(\boldsymbol{r})d\boldsymbol{r}\\&+\frac{1}{2}\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\int\frac{e^2}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}\rho(\boldsymbol{r})\upsilon(\boldsymbol{r}')d\boldsymbol{r}d\boldsymbol{r}'+E_{\text{xc}}[\rho(\boldsymbol{r})]\end{aligned} \tag{29.48}$$

其中 T_0 $[\rho(\boldsymbol{r})]$是和相互作用电子基态密度$\rho(\boldsymbol{r})$相同的，假想的非相互作用电子体系的动能，$\frac{1}{2}\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\int\frac{e^2}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}\rho(\boldsymbol{r})\rho(\boldsymbol{r}')d\boldsymbol{r}d\boldsymbol{r}'$ 是经典静电分布的库伦势能。这两项已经有公式描述。至于 $T[\rho(\boldsymbol{r})]$和 $V_{ee}[\rho(\boldsymbol{r})]$中剩下的部分，则合并在一起 $E_{\text{xc}}[\rho(\boldsymbol{r})]$称为交换关联能：

$$E_{XC}[\rho(\boldsymbol{r})]=T[\rho(\boldsymbol{r})]-T_0[\rho(\boldsymbol{r})]+V_{ee}[\rho(\boldsymbol{r})]-\frac{1}{2}\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\int\frac{e^2}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_0|}\rho(\boldsymbol{r})\rho(\boldsymbol{r}')d\boldsymbol{r}d\boldsymbol{r}' \tag{29.49}$$

这样一来，除了 $E_{xc}[\rho(\boldsymbol{r})]$之外，各泛函项就都有明确的公式可用了。其中 $T_0[\rho(\boldsymbol{r})]$的部分是

$$T_0\left[\rho(\boldsymbol{r})\right]=\frac{1}{2}\sum_i\int\psi_i^*\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\right)\psi_i d\boldsymbol{r}$$

其中

$$\rho(\boldsymbol{r})=\sum_i|\psi_i|^2$$

并必须满足归一化条件

$$N=\int\rho(\boldsymbol{r})d\boldsymbol{r}=\sum_i\int\psi_i^*\psi_i d\boldsymbol{r}$$

注意这里所写出的$\psi_i(\boldsymbol{r})$ 是单独粒子的波函数，不是先前所定义的系统总波函数 $\Psi(r_1, r_2, r_3, ..., r_N)$，这些$\psi_i(\boldsymbol{r})$又被称作是 Kohn-Sham 轨域。H-K 定理放弃使用总波函数作自变量来使总能泛函简化，但 K-S 方法为了求得较精确的动能又引入单粒子波函数于动能泛函中（毕竟用费米动量来近似动能误差太大了），可说是一种以退为进的策略。

(29.47)式能量泛函取极值的必要条件是其一级变分为零。从泛函表达式(29.48)得

$$\delta E\left[\rho(\boldsymbol{r})\right]\equiv\int\left[\frac{\delta T_0\left[\rho(\boldsymbol{r})\right]}{\delta\rho(\boldsymbol{r})}+\upsilon(\boldsymbol{r})+\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\int\frac{e^2}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}\rho(\boldsymbol{r}')d\boldsymbol{r}'+\frac{\delta E_{\mathrm{xc}}\left[\rho(\boldsymbol{r})\right]}{\delta\rho(\boldsymbol{r})}\right]\delta\rho(\boldsymbol{r})d\boldsymbol{r}=0 \qquad (29.50)$$

加上总电子数不变的条件$\int\delta\rho(\boldsymbol{r})d\boldsymbol{r}=0$，有

$$\frac{\delta T_0\left[\rho(\boldsymbol{r})\right]}{\delta\rho(\boldsymbol{r})}+\upsilon(\boldsymbol{r})+\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\int\frac{e^2}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}\rho(\boldsymbol{r}')d\boldsymbol{r}'+\frac{\delta E_{\mathrm{xc}}\left[\rho(\boldsymbol{r})\right]}{\delta\rho(\boldsymbol{r})}=\varepsilon \qquad (29.51)$$

这里ε是拉格朗日乘子。

在 Kohn 和 Sham 的处理中，(29.51)式表明，多电子问题同样被处理成在有效外场下的非相互作用电子体系问题。基态的电子密度由解下述单粒子薛定谔方程给出

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(\boldsymbol{r})\right]\psi_i(\boldsymbol{r})=\varepsilon_i\psi_i(\boldsymbol{r}) \qquad (29.52)$$

有效势场

$$V(\boldsymbol{r})=\upsilon(\boldsymbol{r})+\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\int\frac{e^2}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}\rho(\boldsymbol{r}')d\boldsymbol{r}'+\upsilon_{\mathrm{xc}}(\boldsymbol{r}) \qquad (29.53)$$

$$\upsilon_{\mathrm{xc}}(\boldsymbol{r})=\frac{\delta E_{\mathrm{xc}}\left[\rho(\boldsymbol{r})\right]}{\delta\rho(\boldsymbol{r})} \qquad (29.54)$$

电子密度

$$\rho(\boldsymbol{r})=\sum_{i=1}^{N}|\psi_i(\boldsymbol{r})| \qquad (29.55)$$

求和从能量最低态开始，直到第 N 个占据态。从(29.52)到(29.55)的自洽方程组，文献上称为 Kohn－Sham 方程。

用$\psi_i^*(\boldsymbol{r})$左乘方程(29.52)，积分后对所有占据态求和，与(29.48)式相比，可得电子系统的基态能量

$$E\left[\rho(\boldsymbol{r})\right]=\sum_i\varepsilon_i-\frac{1}{2}\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\int\frac{e^2}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}\rho(\boldsymbol{r})\rho(\boldsymbol{r}')d\boldsymbol{r}d\boldsymbol{r}'+E_{\mathrm{xc}}\left[\rho(\boldsymbol{r})\right]-\int\upsilon_{\mathrm{xc}}(\boldsymbol{r})\rho(\boldsymbol{r})d\boldsymbol{r} \qquad (29.56)$$

Kohn－Sham 方程原则上可正确地给出基态的电子密度和总能量，因为多体效应已概括在 E_{xc}和υ_{xc}中。密度泛函理论在实际应用上的好坏，完全依赖于对泛函 $E_{\mathrm{xc}}[\rho(\boldsymbol{r})]$，是否能找到足够简单，同时又足够准确的近似。Kohn-Sham 方程是一个自洽方程组。先提供初始电子密度分布$\rho(\boldsymbol{r})$，它一般可由原子的$\rho_{at}(\boldsymbol{r})$ 叠加而成。依次求出经典 Coulomb 势、交换关联势、有效势。再求解 Kohn－Sham 方程。再由 Kohn－Sham 波函数构造新的电子密度分布。比较输入与输出的电子密度分布。如已自洽，便计算总能，输出所有结果。

LDA 与 LSDA 近似[3]

Kohn－sham 方法的最大贡献在于将轨道概念引入到密度泛函理论之中。若以有效定域势 V_{eff}代替方程左边的势函数，则有

$$\left\{-\frac{1}{2}\nabla^2+V_{eff}\right\}\psi_i(\boldsymbol{r})=\varepsilon_i\psi_i(\boldsymbol{r}) \quad (4\text{-}157) \tag{29.57}$$

其中

$$\begin{cases} V_{eff}=\varphi(\boldsymbol{r})+\mu_{\mathrm{xc}}\left(\rho(\boldsymbol{r})\right) \\ \rho(\boldsymbol{r})=\sum_{i=1}^{N}\left|\psi_i(\boldsymbol{r})\right|^2 \end{cases} \tag{29.58}$$

(29.57)式即在定域密度近似（Local-Density Approximation，简写 LDA）下的 Kohn－sham 方程式，须由迭代自洽手续求解。于是，体系的总能量 E，可由求得的电子密度$\rho(\boldsymbol{r})$带入(29.56)式得出：

$$E=\sum_{i=1}^{N}\varepsilon_i-\frac{1}{2}\iint\frac{\rho(\boldsymbol{r})\rho(\boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}d\boldsymbol{r}d\boldsymbol{r}'+E_{\mathrm{xc}}[\rho]-\int V_{\mathrm{xc}}(\boldsymbol{r})\rho(\boldsymbol{r})d\boldsymbol{r} \tag{29.59}$$

其中

$$\sum_{i=1}^{N}\varepsilon_i=\sum_{i=1}^{N}\left\langle\psi_i\right|-\frac{1}{2}\nabla^2+V_{eff}\left|\psi_i\right\rangle \tag{29.60}$$

可见，密度泛函理论与 Hartree－Fock 理论类似，总的电子能量并不等于轨道能量ε_i之和。

原则上，由密度泛函理论得出的 KS 方程，其论述过程是严密的。但是在具体求解过程中，由于 V_{eff} 也与单电子密度$\rho(\boldsymbol{r})$有关，所以要寻找一个近似的或猜想的单电子密度$\rho(\boldsymbol{r})$，去造出 V_{eff} 带入 KS 方程，由此解出一组 KS 轨道ψ_i'。用这组轨道再造出新的 V_{eff}，带入 KS 方程开始新一轮的求解，如此反复迭代，直至自洽到所需要的精度为止。这点又与自洽场 HF 方法类似。但不同的是由 KS 轨道构造的 Slater 行列式波函数不适于描述体系的电子状态，因为由 KS 方程得出的只是精确的单电子密度而已。此点又是与 SCF－HF 方法不同的。

上述 LDA 下 DFT 方法实用上的优点是具体计算中所需的计算机时间与体系电子数 N 的 3 次方（N^3）成正比，要比 SCF－HF 量化从头计算所需时间（$N^{5\text{-}6}$）少两到三个量级。

对于有自旋极化与外磁场存在的情况，还必须考虑到电子自旋状态，这就是自旋密度泛函理论。在此理论中，均匀的自旋极化的电子气体的相关能是极化率$\xi=(\rho\uparrow-\rho\downarrow)/(\rho\uparrow+\rho\downarrow)$与$\rho=\rho\uparrow+\rho\downarrow$的函数。对此情形仍然可以采用定域自旋密度近似（Local-Spin-Density Approximation，简写 LSDA）下的$\mu_{\mathrm{xc}}(\rho(\boldsymbol{r}),\xi)$用于分子与固体能带性质的计算。

下面对 LSDA 作简要说明如下：

$\rho\uparrow$与$\rho\downarrow$分别是正自旋↑和负自旋↓的电子密度，则交换相关能泛函 $E_{\mathrm{xc}}[\rho\uparrow(\boldsymbol{r}),\rho\downarrow(\boldsymbol{r})]$为

$$E_{\mathrm{xc}}=\int d\boldsymbol{r}\left\{\rho\uparrow(\boldsymbol{r})+\rho\downarrow(\boldsymbol{r})\right\}\varepsilon_{\mathrm{xc}}\left\{\rho\uparrow(\boldsymbol{r}),\rho\downarrow(\boldsymbol{r})\right\} \tag{29.61}$$

其中$\varepsilon_{\mathrm{xc}}(\rho\uparrow,\rho\downarrow)$是存在自旋极化情形中与均匀电子气相当的交换相关能。于是交换相关势与自旋取向有关。例如，对于正自旋，

$$\mu_{xc}^{\uparrow}=\frac{\delta E_{xc}}{\delta\rho\downarrow(\boldsymbol{r})}=\varepsilon_{\mathrm{xc}}\left\{\rho\uparrow(\boldsymbol{r}),\rho\downarrow(\boldsymbol{r})\right\}+\rho(\boldsymbol{r})\frac{\delta\varepsilon_{\mathrm{xc}}\left(\rho\uparrow(\boldsymbol{r}),\rho\downarrow(\boldsymbol{r})\right)}{\delta\rho\uparrow(\boldsymbol{r})} \tag{29.62}$$

其中

$$\rho(\boldsymbol{r})=\rho\uparrow(\boldsymbol{r})\pm\rho\downarrow(\boldsymbol{r}) \tag{29.63}$$

$\mu_{\mathrm{xc}}^{\downarrow}$可类似的给出。于是，前面的 KS 方程(29. 57) (29. 58)式，将化为以下形式：

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V_\sigma(\boldsymbol{r})\right\}\psi_{i\sigma}(\boldsymbol{r})=\varepsilon_{i\sigma}\psi_{i\sigma}(\boldsymbol{r}) \tag{29.64}$$

其中

$$\begin{cases} V_\sigma(\boldsymbol{r})=V_{ext}(\boldsymbol{r})+e^2\int d\boldsymbol{r}'\dfrac{\rho(\boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}+\mu_{\mathrm{xc}}^{\sigma}(\boldsymbol{r}) \\ \rho_\sigma(\boldsymbol{r})=\sum\limits_{i=1}^{N}|\psi_{i\sigma}(\boldsymbol{r})|^2 \end{cases} \tag{29.65}$$

指标σ代表“+(↑)”或“－(↓)”自旋。

这就是定域自旋密度近似（LSDA）下的 KS 方程。它同样需由反复迭代自洽求解。总之，在密度泛函理论中固体的基态性质由其电子密度唯一地确定。在定域密度近似与定域自旋密度近似下，可从求解一组单电子在有效势场中的运动方程得出电子密度分布，以此可求得关于固体材料的能带结构以及诸多的物理－化学特性，它比 Hartree－Fock SCF 近似更为简捷而有效，已成为探索固体材料性能与设计新材料分子的有力工具。

LDA 在高密度极限和缓慢变化电荷密度分布的情况下是精确的。尽管这个近似极其简单，已经取得了比原来期待的更为成功。对于弱关联的材料，如半导体和简单金属，LDA 近似精确地描述了结构和振动性质：正确的结构往往具有最低的能量。而键长、体积模量和声子频率精确到百分之几之内。

LDA 也具有一些共知的缺点。基态内聚能和分子键能的过分高估（～20%）可能是这个近似的最坏的失败。同时也不能恰当地描述强关联系统如过渡金属氧化物。已经作了寻找比 LDA 更好泛函的努力。对于 LDA 的梯度修正是近年来普遍采用的。梯度修正改善在有限和半无限系统中电子关联的重要性。如分子和表面，而在无限晶体中没有什么用处。

一般说，LDA 是一个基态理论，而 Kohn-Sham 本征值和本征矢没有一个很好的定义。不过，在没有更好的同样普遍的方法情况下，Kohn-Sham 本征值常常用来估算激发能。用此方法得到的固体中的低能带的特征一般认为至少定性的是正确的，尽管事实上都知道 LDA 充分地低估了绝缘体中的光学能隙。

广义梯度近似 GGA-I[4]

定域自旋密度近似（LSDA）的改进方式之一是考虑非均匀的电子气模型。其中应用较广的是广义梯度近似（Generalized Gradient Approximation, GGA）。Perdew 和 Wang 1986 年提出，体系的交换能和相关能不仅决定于电子密度，而且还决定于密度的梯度。将 LSDA 交换能改进为

$$\varepsilon_{\mathrm{x}}^{\mathrm{PW86}}=\varepsilon_{\mathrm{x}}^{\mathrm{LSDA}}\left(1+ax^2+bx^4+cx^6\right)^{1/15}$$

$$x=\frac{|\nabla\rho|}{\rho^{4/3}} \tag{29.66}$$

式中，x 是梯度变量的维数；a，b，c 为常数。该方法成为 GGA-I，在一些程序中也称为 PW86。1986 年，Perdew 还对 LSDA 相关能提出校正。

$$\varepsilon_{\mathrm{c}}^{\mathrm{P86}}=\varepsilon_{\mathrm{c}}^{\mathrm{LSDA}}+\Delta\varepsilon_{\mathrm{c}}^{\mathrm{P86}}$$

$$\Delta\varepsilon_{\mathrm{c}}^{\mathrm{P86}}=\frac{e^{\Phi}c(\rho)|\nabla\rho|^2}{f(\zeta)\rho^{7/3}} \tag{29.67}$$

其中

$$f(\zeta)=2^{1/3}\sqrt{\left(\frac{1+\zeta}{2}\right)^{5/3}+\left(\frac{1-\zeta}{2}\right)^{5/3}},\quad \Phi=a\frac{c(\infty)|\nabla\rho|}{c(\rho)\rho^{7/6}}$$

1988 年，Becke 提出对 LSDA 交换能的校正，校正能量密度 r^{-1} 的渐进行为。

$$\varepsilon_{\mathrm{x}}^{\mathrm{B88}} = \varepsilon_{\mathrm{x}}^{\mathrm{LSDA}} + \Delta\varepsilon_{\mathrm{x}}^{\mathrm{B88}}$$

$$\Delta\varepsilon_{\mathrm{x}}^{\mathrm{B88}} = -\beta\int \rho^{4/3}\frac{x^2}{1+6\beta x\sinh^{-1}x}d^3r \tag{29.68}$$

β是根据已知的原子数据和式(29.66)中的 x 拟合得到的。

广义梯度近似 GGA-II

1991 年，Perdew 和 Wang 提出的 GGA –II 近似，在一般程序中记为 PW91 方法。GGA 定义“ 半定域 ” 函数，应用于原子、分子和固体。Perdew 和 Wang 在 1986 年已经找到精确表达交换能的方式[公式(29.66)]，但仍沿用 LSDA 的相关能。1991 年，他们提出一些半经验参数，更精确地计算相关能，称为 GGA-II，或 PW91。

PW-91 交换能为

$$E_{\mathrm{x}}^{\mathrm{PW91}}\left[\rho\uparrow,\rho\downarrow\right] = \frac{1}{2}E_{\mathrm{x}}^{\mathrm{PW91}}\left[2\rho\uparrow\right] + \frac{1}{2}E_{\mathrm{x}}^{\mathrm{PW91}}\left[2\rho\downarrow\right]$$

$$E_{\mathrm{x}}^{\mathrm{PW91}}\left[\rho\right] = \int \rho\varepsilon_{\mathrm{x}}\left(r_s,0\right)F\left(s\right)d^3r \tag{29.69}$$

$$\varepsilon_{\mathrm{x}}\left(r_s,0\right) = -\frac{3k_{\mathrm{f}}}{4\pi}$$

定域 Fermi 波矢为

$$k_{\mathrm{f}} = \left(3\pi^2\rho\right)^{1/3} = 1.91916/r_s \tag{29.70}$$

$$F\left(s\right) = 1 + 0.1234s^2 + (\ )\left(s^4\right),\quad s = \frac{\left|\nabla\rho\right|}{2k_{\mathrm{f}}\rho} \tag{29.71}$$

$(\ )\left(s^4\right)$ 为省略高次项。

PW-91 相关能为

$$E_{\mathrm{c}}^{\mathrm{PW91}}\left[\rho\uparrow,\rho\downarrow\right] = \int \rho\left[\varepsilon_{\mathrm{c}}\left(r_s,\zeta\right) + H\left(t,r_s,\zeta\right)\right]d^3r \tag{29.72}$$

式中 $t = \dfrac{\left|\nabla\rho\right|}{2gk_s\rho}$， $k_s = \left(\dfrac{4k_{\mathrm{f}}}{\pi}\right)^{1/2}$ 是定域屏蔽波矢，g 是另一个比率密度梯度。

$$g = \frac{1}{2}\left[\left(1+\zeta\right)^{2/3} - \left(1-\zeta\right)^{2/3}\right] \tag{29.73}$$

$$H = H_0 + H_1$$

$$H_0 = g^3\frac{\beta^2}{2\alpha}\ln\left[1 + \frac{2\alpha}{\beta}\times\frac{t^2 + At^4}{1 + At^2 + A^2t^4}\right] \tag{29.74}$$

式中

$$\alpha = 0.09,\quad \beta = \upsilon C_{\mathrm{c}}\left(0\right),\quad \upsilon = \left(16/\pi\right)\left(3\pi^2\right)^{1/3}$$

$$C_{\mathrm{c}}\left(0\right) = 0.004235,\quad C_{\mathrm{x}} = -0.001667$$

$$A = \frac{2\alpha}{\beta}\times\frac{1}{\exp\left(-\dfrac{2\alpha\varepsilon_{\mathrm{c}}\left(r_s,\zeta\right)}{\left(g^3\beta^2\right)}\right) - 1}$$

$$H_1 = \upsilon\left[C_{\mathrm{c}}\left(r_s\right) - C_{\mathrm{c}}\left(0\right) - \frac{3}{7}C_{\mathrm{x}}\right]g^3t^2\times\exp\left[-100g^4\left(\frac{k_s^2}{k_{\mathrm{f}}^2}\right)t^2\right] \tag{29.75}$$

基于电子结构理论的晶格动力学[5]

固体物理性质的变化依赖于他们的晶格动力学行为：红外、拉曼和中子散射谱；比热，热膨胀和热导；和电声子相互作用相关的现象如金属电阻，超导电性和光谱的温度依赖关系是其中的一部分。事实上，借助于声子对这些问题的了解最令人信服地说明了目前固体的量子力学图像是正确的。

晶格动力学的基础理论建立于 30 年代，玻恩和黄昆 1954 年的专题论文至今仍然是这个领域的参考教科书。这些早期的系统而确切地陈述主要建立了动力学矩阵的一般性质，他们的对称和解析

性质，没有考虑到和电子性质的联系，而实际上正是电子性质决定了他们。直到 1970 年才系统地研究了这些联系。一个系统电子的性质和晶格动力学之间的联系的重要性不仅在原理方面，主要在于通过使用这些关系，才有可能计算特殊系统的晶格动力学性质。

现在用 *ab initio* 量子力学技术，只要输入材料化学成分的信息，理论凝聚态物理和计算材料科学就可以计算特殊材料的特殊性质。在晶格动力学性质的特殊情况下，基于晶格振动的线性响应理论，大量的 *ab initio* 计算在过去十年中通过发展密度泛函理论已经成为可能。密度泛函微扰理论是在密度泛函理论的理论框架之内研究晶格振动线性响应。感谢这些理论和算法的进步，现在已经可以在整个布里渊区的精细格子上精确计算出声子色散关系，直接可以和中子衍射数据相比。由此，系统的一些物理性质（如比热、熱膨胀系数、能带隙的温度依赖关系等等）可以计算。

从固体电子自由度分离出振动的基本近似是 Born-Oppenhermer (1927) 的绝热近似。在这个近似中，系统的晶格动力学性质由以下薛定谔方程的本征值ε和本征函数$\Phi(\mathbf{R})$决定。

$$\left(-\sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I}\frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}_I^2}+E(\mathbf{R})\right)\Phi(\mathbf{R})=\mathcal{E}\Phi(\mathbf{R}) \tag{29.76}$$

这里 $\mathbf{R}_I$是第 I 个原子核的坐标，M_I是相应原子核的质量，$\mathbf{R}\equiv\{\mathbf{R}_I\}$是所有原子核坐标的集合，$E(\mathbf{R})$是系统的限位离子能量，常常称为 Born-Oppenhermer 能量表面。$E(\mathbf{R})$是在固定原子核场中运动的相互作用电子系统的基态能量。他们依赖参量 $\mathbf{R}$ 作用在电子变量上的哈密顿量为

$$H_{BO}(\mathbf{R})=-\frac{\hbar^2}{2m}\sum\frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}_i^2}+\frac{e^2}{2}\sum_{i\neq j}\frac{1}{|\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j|}-\sum_{iI}\frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i-\mathbf{R}_I|}+E_N(\mathbf{R}) \tag{29.77}$$

这里 Z_I是第 I 个原子核的电荷数，$-e$ 是电子电荷，$E_N(\mathbf{R})$是不同核之间的静电相互作用：

$$E_N(\mathbf{R})=\frac{e^2}{2}\sum_{I\neq J}\frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I-\mathbf{R}_J|} \tag{29.78}$$

系统的平衡几何排布由作用在每一个原子核上力为零决定：

$$\mathbf{F}_I\equiv-\frac{\partial E(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_I}=0 \tag{29.79}$$

而振动频率ω由 Born-Oppenhermer 能量的 Hassian 本征值决定，由原子核的质量标度为：

$$\det\left|\frac{1}{\sqrt{M_I M_J}}\frac{\partial^2 E(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_I \partial \mathbf{R}_J}-\omega^2\right|=0 \tag{29.80}$$

这样系统平衡几何排布和振动性质的计算实际是计算 Born-Oppenhermer 能量表面的一阶和二阶微分。实现这一目标的基本工具是 Hellmann-Feynman 定理：依赖于参数λ哈密顿量 H_λ本征值的一阶微分由哈密顿量微分的期待值给出：

$$\frac{\partial E_\lambda}{\partial \lambda}=\left\langle \psi_\lambda\left|\frac{\partial H_\lambda}{\partial \lambda}\right|\psi_\lambda\right\rangle \tag{29.81}$$

ψ_λ是对应于本征值 E_λ哈密顿量 H_λ的本征函数：$H_\lambda\psi_\lambda=E_\lambda\psi_\lambda$。在 Born-Oppenhermer 中原子核的坐标作为方程(29.77)中电子哈密顿量的参数。在电子基态作用在第 I 个原子核上的力为

$$\mathbf{F}_I=-\frac{\partial E(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_I}=\left\langle \psi(\mathbf{R})\left|\frac{\partial H_{BO}(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_I}\right|\psi(\mathbf{R})\right\rangle \tag{29.82}$$

$\psi(\mathbf{r},\mathbf{R})$是 Born-Oppenhermer 哈密顿量的电子基态波函数。这个哈密顿量通过电子－离子相互作用依赖于 $\mathbf{R}$，电子－离子相互作用仅仅通过电子电荷密度耦合到电子自由度。在这种情况下 Hellmann-Feynman 定理表述为

$$\mathbf{F}_I=-\int n_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})\frac{\partial V_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_I}d\mathbf{r}-\frac{\partial E_N(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_I} \tag{29.83}$$

这里 $V_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})$是电子和原子核之间的相互作用

$$V_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})=-\sum_{iI}\frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i-\mathbf{R}_I|} \tag{29.84}$$

$n_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})$是对应于原子核排布 $\mathbf{R}$ 的基态电子电荷密度。在方程（29.80）中出现的 Born-Oppenhermer 能量表面的 Hessian 是通过 Hellmann-Feynman 力相对于原子核坐标的微分得到的：

$$\frac{\partial^2 E(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_I \partial \mathbf{R}_J} \equiv -\frac{\partial \mathbf{F}_I}{\partial \mathbf{R}_J} = \int \frac{\partial n_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_J} \frac{\partial V_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_I} d\mathbf{r} + \int n_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) \frac{\partial^2 V_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_I \partial \mathbf{R}_J} d\mathbf{r} + \frac{\partial^2 E_N(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_I \partial \mathbf{R}_J} \tag{29.85}$$

方程 (29.85) 说明 Born-Oppenhermer 能量表面的 Hessian 计算需要计算基态电子电荷密度 $n_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})$和原子核几何排布变形的线性响应$\partial n_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})/\partial \mathbf{R}_I$。这个 Hessian 矩阵通常称为原子间力常数矩阵。

晶态固体中的振动态

在晶态固体中，出现在原子间力常数定义方程 (29.80) 中的原子核的位置通过指数 I 来标注。它指明单胞 l 及其中给定原子的位置 $I\equiv\{l,s\}$。第 I 个原子的位置为：

$$\mathbf{R}_I \equiv \mathbf{R}_l + \tau_s + \boldsymbol{u}_s(l) \tag{29.86}$$

$\mathbf{R}_l$ 是第 l 个单胞在布拉菲格子中的位置。τ_s 是原子在这个单胞中的平衡位置。$\boldsymbol{u}_s(l)$是原子核位置从平衡位置的偏离。由于平移不变性，方程 (29.85) 中的原子间力常数矩阵仅仅通过差 $\mathbf{R} \equiv \mathbf{R}_l - \mathbf{R}_m$ 依赖于

$$C_{st}^{\alpha\beta}(l,m) \equiv \frac{\partial^2 E}{\partial u_s^{\alpha}(l) \partial u_t^{\beta}(m)} = C_{st}^{\alpha\beta}(\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_m) \tag{29.87}$$

上标希腊字母指明笛卡尔分量。$C_{st}^{\alpha\beta}(\mathbf{R})$ 相对于 $\mathbf{R}$ 的傅里叶变换 $\tilde{C}_{st}^{\alpha\beta}(\mathbf{q})$ 可以视为 Born-Oppenhermer 能量表面相对于确定波矢晶格变形幅度的二阶微分：

$$\tilde{C}_{st}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) \equiv \sum_{\mathbf{R}} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}} C_{st}^{\alpha\beta}(\mathbf{R}) = \frac{1}{N_c} \frac{\partial^2 E}{\partial u_s^{*\alpha}(\mathbf{q}) \partial u_t^{\beta}(\mathbf{q})} \tag{29.88}$$

N_c 是晶体中的单胞数。矢量 $\boldsymbol{u}_s(\mathbf{q})$由变形模式定义：

$$\mathbf{R}_I[\boldsymbol{u}_s(\mathbf{q})] = \mathbf{R}_l + \tau_s + \boldsymbol{u}_s(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_l} \tag{29.89}$$

声子频率是久期方程的解：

$$\det\left| \frac{1}{\sqrt{M_s M_t}} \tilde{C}_{st}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) - \omega^2(\mathbf{q}) \right| = 0 \tag{29.90}$$

在此上下文中，平移不变性可以二者择一地表述为在 $\mathbf{q}'\neq\mathbf{q}$ 时波矢 $\mathbf{q}$ 的晶格变形不会在晶体中引起一个力响应。由于这个性质，原子间力常数很容易在倒易空间计算。当它们需要在实空间时，很容易从傅里叶变换得到。

原子间力常数矩阵方程 (29.85) 的倒易空间表达式为电子和离子贡献之和：

$$\tilde{C}_{st}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) = {}^{el}\tilde{C}_{st}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) + {}^{ion}\tilde{C}_{st}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) \tag{29.91}$$

其中

$${}^{el}\tilde{C}_{st}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) = \frac{1}{N_c}\left[\int \left(\frac{\partial n(\mathbf{r})}{\partial u_s^{\alpha}(\mathbf{q})} \right)^* \frac{\partial V_{ion}(\mathbf{r})}{\partial u_t^{\beta}(\mathbf{q})} d\mathbf{r} + \int n(\mathbf{r}) \frac{\partial^2 V_{ion}(\mathbf{r})}{\partial u_s^{*\alpha}(\mathbf{q}) \partial u_t^{\beta}(\mathbf{q})} d\mathbf{r} \right] \tag{29.92}$$

$$V_{ion}(\mathbf{r}) = \sum_{ls} \upsilon_s[\mathbf{r} - \mathbf{R}_l - \tau_s - \boldsymbol{u}_s(l)] \tag{29.93}$$

υ_s 是相应于第 s 种原子核素的离子赝势。所有的导数必须计算 $\boldsymbol{u}_s(\mathbf{q}) = 0$。离子感受来自离子－离子相互作用能，不依赖于电子结构。周期系统的精确表达式见附录。

使用方程 (29.89) 和 (29.93)，方程 (29.92) 中出现的势的微分为：

$$\frac{\partial V_{ion}(\mathbf{r})}{\partial u_s^{\alpha}(\mathbf{q})} = -\sum_{l} \frac{\partial \upsilon_s(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l - \tau_s)}{\partial \mathbf{r}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_l} \tag{29.94}$$

参考文献

[1] 谢希德 陆 栋 固体能带理论 复旦大学出版社 上海 1998 p1

[2] 林梦海 量子化学简明教程 化学工业出版社 北京 2005 p230

[3] 赵成大 固体量子化学－材料化学的理论基础 第二版 高等教育出版社 北京 2003 p135

[4] 林梦海 量子化学简明教程 化学工业出版社 北京 2005 p240

[5] Stefano Baroni et al., “Phonon and related crystal properties from density-functional perturbation theory”, Review of Modern Physics, 73 (2001) 515

第三十讲：能带计算

使用赝势方法和平面波基组三个量子从头计算软件

(1) *abinit*（www.abinit.org）

*abinit*是一个用于量子从头计算（*ab initio*）的软件包。其理论基础为密度泛函理论（Density Functional Theory 以下简称DFT），在该软件包中使用赝势方法和平面波基组。该软件为自由软件，按照自由软件协会的GNU General Public Licence发布，任何人都可以免费下载使用，但如果使用该软件计算的结果发表文章须按要求作出声明，详见网站（www.abinit.org）上的介绍。

*abinit*从第一性原理出发以密度泛函理论为基础，可以计算由电子和离子实组成的系统的总能量、电荷密度、电子结构（指一组使系统达到最低能量的电子波函数及其本征值）。可以根据计算受力或使用分子动力学方法优化体系的结构，还可以用于计算体系的动力学矩阵、玻恩有效电荷、以及介电张量等性质。

(2) CASTEP (www.tcm.phy.cam.ac.uk/castep/)

CASTEP(CAmbridge Sequential Total Energy Package)是一个基于密度泛函方法的从头算量子力学程序。总能量包含动能、静电能和交换关联能三部分，各部分能量都可以表示成密度的函数。电子与电子相互作用的交换和相关效应采用局域密度近似（LDA）和广义密度近似（GGA），静电势只考虑作用在系统价电子的有效势（即赝势：Ultrasoft 或norm-conserving），电子波函数用平面波基组扩展（基组数由 Ecut-off 确定），电子状态方程采用数值求解（积分点数由 FFT mesh 确定），电子气的密度由分子轨道波函数构造，分子轨道波函数采用原子轨道的线性组合(LCAO)构成。计算总能量采用(Self-Consistent Field SCF)迭代。根据系统中原子的类型和数目，预测晶格常数、几何结构驰豫、弹性常数、体模量、热焓、能带、态密度、电荷密度以及光学性质在内的各种性质。但不足在于准许数十个原子的系统进行计算。

CASTEP 是由剑桥大学凝聚态理论研究组开发的一套商业化的先进的量子力学程序，可以进行化学和材料科学方面的研究。基于总能量赝势方法，CASTEP 根据系统中原子的类型和数目，即可预测出包括晶格常数、几何密度、弹性常数、能带、态密度、电荷密度、波函数以及光学性质在内的各种性质。CASTEP 使用的平面波赝势技术已经过可靠的验证，每年发表的数百篇科学文献展现了该程序在许多领域中的成功应用。

(3) VASP(cms.mpi.univie.ac.at/vasp/)

(Vienna Abinitio Simulation Package)是奥地利Vienna大学基于CASTEP程序1989版开发的，使用赝势和平面波基组，进行量子力学分子动力学计算的商业化软件包。

赝势

abinit，VASP，CASTEP 等能带计算软件都是基于平面波基函数和赝势。赝势方法除去在能带计算上取得很大成功外，也从理论上回答了尽管在晶体中，电子和离子实的相互作用很强，相互作用能是里德伯（Rydberg，～13.6eV）的量级，近自由电子模型在很多情况下还是非常成功的原因。

价电子波函数在离子实附近的振荡，等价于感受到一排斥势。这种振荡来源于波函数必须与离子实的芯态波函数正交，其作用是使电子远离离子实。这种排斥势对离子实强吸引势的抵消，使价电子感受到的势场等价于一弱平滑势—赝势。赝势方法的基本精神是适当选取一平滑势，波函数用少数平面波展开，使算出的能带结构与真实的接近。

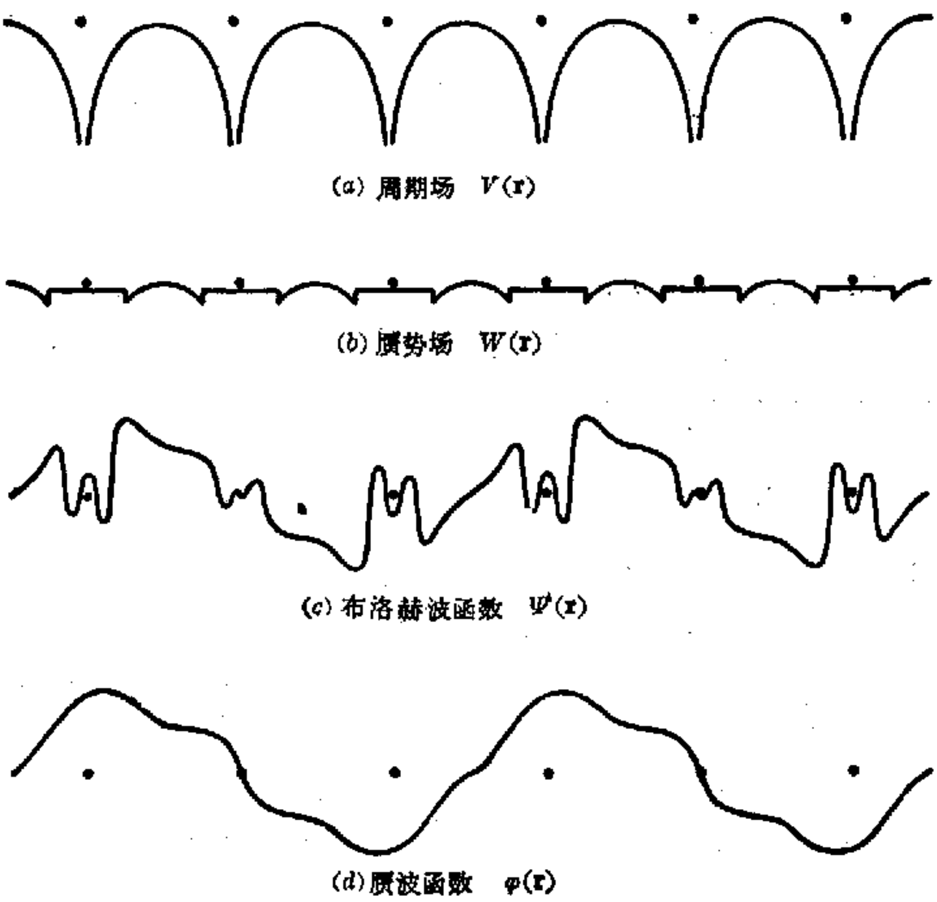


图 30-2 晶体中周期势 $V(a)$、布洛赫波函数 $\psi(b)$ 与赝势 $V^{\text{ps}}(c)$、赝波函数 $\psi^{\text{ps}}(d)$ 比较

赝势的导出不是唯一的。原始的赝势方法是建立于正交化平面波方法上的。对一个由许多原子组成的固体，坐标空间根据波函数的不同特点可分成两部分：(1) 近原子核局域，所谓芯区。波函数由紧束缚的芯电子波函数组成，与近邻的原子的波函数相互作用很小；(2) 其余区域，价电子波函数相互交叠、相互作用。尽管芯区的势很强地吸引价电子，但是正交化平面波方法中对价态和芯态正交的要求而产生的动能，对价态的贡献就如同一个有效的排斥势。两者的和是价态的有效势。与核的库仑势相比，这种有效势较弱。图 30-2 表示晶体中赝势、赝波函数与周期势、布洛赫波函数的关系。下面就按照这种想法来导出赝势。

如果用 $|\phi_{\text{V}}\rangle$ 和 $|\phi_{\text{c}}\rangle$ 分别表示晶体哈密顿算符 H 的精确的价态 E_{V} 和芯态 E_{c} 的波函数，满足：

$$H|\phi_{\text{V}}\rangle = E_{\text{V}}|\phi_{\text{V}}\rangle \tag{30.14}$$

和

$$H|\phi_{\text{c}}\rangle = E_{\text{c}}|\phi_{\text{c}}\rangle \tag{30.15}$$

用类似正交化平面波方法构造晶体价态波函数 $|\phi_{\text{V}}\rangle$：

$$|\phi_{\text{V}}\rangle = |\psi_{\text{V}}^{\text{ps}}\rangle + \sum_{\text{c}} \mu_{\text{cV}} |\phi_{\text{c}}\rangle \tag{30.16}$$

与正交化平面波方法不同，这里 $|\phi_{\text{c}}\rangle$ 是真正的晶体芯态波函数。正交化平面波中的平面波现被 $|\psi_{\text{V}}^{\text{PS}}\rangle$ 取代，后面就会看到这就是赝波函数。作 $\langle\phi_{\text{c}}|\phi_{\text{V}}\rangle=0$，可得系数

$$\mu_{\text{cV}} = -\langle\phi_{\text{c}}|\psi_{\text{V}}^{\text{ps}}\rangle \tag{30.17}$$

现将 $H-E_{\text{V}}$ 作用于 $|\psi_{\text{V}}^{\text{PS}}\rangle$ 上，有

$$\begin{aligned}(H-E_{\mathrm{V}})\left|\psi_{\mathrm{V}}^{\mathrm{ps}}\right\rangle &= (H-E_{\mathrm{V}})\left(\left|\phi_{\mathrm{V}}\right\rangle+\sum_{\mathrm{c}}\left|\phi_{\mathrm{c}}\right\rangle\left\langle\phi_{\mathrm{c}}\middle|\psi_{\mathrm{V}}^{\mathrm{ps}}\right\rangle\right) \\ &= (H-E_{\mathrm{V}})\sum_{\mathrm{c}}\left|\phi_{\mathrm{c}}\right\rangle\left\langle\phi_{\mathrm{c}}\middle|\psi_{\mathrm{V}}^{\mathrm{ps}}\right\rangle = \sum_{\mathrm{c}}(H-E_{\mathrm{V}})\left|\phi_{\mathrm{c}}\right\rangle\left\langle\phi_{\mathrm{c}}\middle|\psi_{\mathrm{V}}^{\mathrm{ps}}\right\rangle\end{aligned} \tag{30.18}$$

就有

$$\left[H+\sum_{\mathrm{c}}(H-E_{\mathrm{V}})\left|\phi_{\mathrm{c}}\right\rangle\left\langle\phi_{\mathrm{c}}\right|-E_{\mathrm{V}}\right]\left|\psi_{\mathrm{V}}^{\mathrm{ps}}\right\rangle=0 \tag{30.19}$$

将哈密顿算符写成

$$H=T+V \tag{30.20}$$

如果令

$$V^{\mathrm{ps}}=V+\sum_{\mathrm{c}}(H-E_{\mathrm{V}})\left|\phi_{\mathrm{c}}\right\rangle\left\langle\phi_{\mathrm{c}}\right| \tag{30.21}$$

则形式上就给出

$$\left[T+V^{\mathrm{ps}}-E_{\mathrm{V}}\right]\left|\psi_{\mathrm{V}}^{\mathrm{ps}}\right\rangle=0 \tag{30.22}$$

V^{PS}就是赝势，式 (30.22) 就是赝波函数满足的方程。

赝势是核的库仑吸引势 V 加上一个短程的、非厄米的排斥势$\sum_{\mathrm{c}}(H-E_{\mathrm{V}})\left|\phi_{\mathrm{c}}\right\rangle\left\langle\phi_{\mathrm{c}}\right|$，两项之和使总的势减弱，变得比较平坦。对这样的赝系统，用平面波展开赝波函数可以很快收敛。值得指出的是，虽然$|\psi_{\mathrm{V}}^{\mathrm{PS}}\rangle$是赝波函数，但由此得到的能量并非“ 赝能量 ”，而是相应于真实晶体波函数真实价态的本征能量 E_{V}。

赝势是非局域的，可以表示成局域的 $V_{\mathrm{L}}^{\mathrm{PS}}$ 和非局域的 $V_{\mathrm{NL}}^{\mathrm{PS}}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')$两项之和：

$$V^{\mathrm{ps}}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')=V_{\mathrm{L}}^{\mathrm{ps}}\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')+V_{\mathrm{NL}}^{\mathrm{ps}}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}') \tag{30.23}$$

如果考虑原子球对称性，利用球谐函数，赝势的非局域部分可表示成

$$V_{\mathrm{NL}}^{\mathrm{ps}}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')=\sum_{l}\upsilon_{\mathrm{NL}}^{l}(r,\theta,\varphi;r',\theta',\varphi')=\sum_{l,m}\mathrm{Y}_{lm}^{*}(\theta,\varphi)\upsilon^{l}(r,r')\mathrm{Y}_{lm}(\theta',\varphi') \tag{30.24}$$

一般υ^{l}多取成径向为局域的，即

$$\upsilon^{l}(r,r')=\upsilon^{l}(r)\delta(r-r') \tag{30.25}$$

角部分为非局域的，这样非局域赝势的径向部分仅与轨道量子数 l 有关，

$$V_{\mathrm{NL}}^{\mathrm{ps}}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')=\sum_{l,m}\mathrm{Y}_{lm}^{*}(\theta,\varphi)\upsilon^{l}(r,r')\mathrm{Y}_{lm}(\theta',\varphi')=\sum_{l,m}\upsilon^{l}(r)\left|lm\right\rangle\left\langle lm\right| \tag{30.30}$$

这种形式的赝势称为是半非局域的。

(1) 模守恒赝势

现代能带理论中，自洽求解 Kohn-Sham 方程是个在应用中非常有实际意义的基本课题。为此，构造能用于自洽计算和不同化学环境中的原子赝势是势在必行的事。

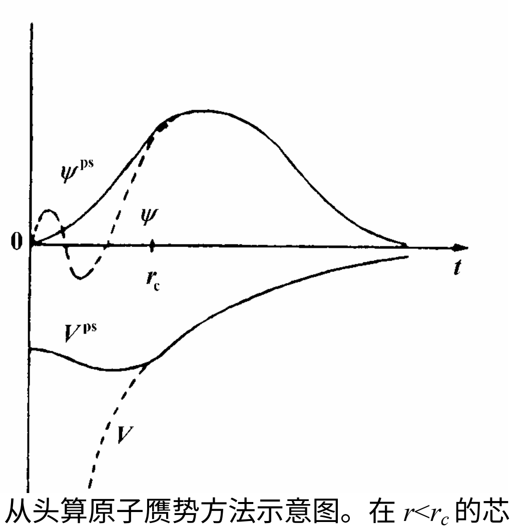


图 30-3 从头算原子赝势方法示意图。在 $r<r_c$ 的芯区内，全电子势 V、波函数ψ被赝势 V^{ps} 和赝波函数ψ^{PS}代替。

模守恒赝势就是能用于第一性原理自洽计算的。从密度泛函理论的观点，人们致力于确定没有任何附加经验参数的赝势，所谓第一性原理从头算原子赝势。现在在能带理论计算中最常用的是 D. R. Hamann 等提出的模守恒赝势 (norm conserving pseudopotential, NCPP) 就是一种产生原子赝势的具体方法。这种赝势所对应的波函数不仅与真实势对应的波函数具有同样的能量本征值，而且在 r_c 以外，与真实波函数的形状和幅度都相同 (模守恒)，另外在 r_c 以内变化缓慢、没有大的动能，如图 30-3 所示。这种赝势能产生正确的电荷密度，适合作自洽计算。

模守恒赝势的产生步骤如下：

(1) 求解定域密度泛函理论框架下的孤立原子全电子势 $V(r)$的薛定谔方程。这个方程可以是

$$-\frac{d^2u_l(r)}{dr^2}-\frac{\alpha^2}{2M}\frac{dV(r)}{dr}\left[\frac{du_l}{dr}-\frac{u_l(r)}{r}\right]+\left[\frac{l(l+1)}{r^2}+2M(V-\varepsilon_l)\right]u_l(r)=0 \qquad (30.27)$$

其中 $M=1-0.5\alpha^2(V-\varepsilon_l)$，$\alpha$是精细结构常数，$u_l(r)$是径向波函数，$\varepsilon_l$是本征值。

(2) 选择芯半径 r_{cl}，它必须位于全电子的价态波函数节点以外。r_{cl}越大，赝势越平坦；r_{cl}越小，赝波函数越精确。并选一截断函数 f：

$$f(r/r_{cl})=\exp\left[-(r/r_{cl})^\lambda\right] \qquad (30.28)$$

这里λ的最佳选择是 3.5。

(3) 从全电子势 $V(r)$构造一过渡原子赝势：

$$V_{1l}(r)=\left[1-f(r/r_{cl})\right]V(r)+c_l f(r/r_{cl}) \qquad (30.29)$$

这里 c_l 是一可调参数，以使全电子势的能量本征值与赝势的一致，并使过渡赝波函数 $w_{1l}(r)$ 除一幅度因子(γ_l)外，在 $r>r_{cl}$ 以外与真实波函数 $u_l(r)$一致，即当 $r>r_{cl}$

$$\gamma_l w_{1l}(r)\to u_l(r) \qquad (30.30)$$

(4) 对过渡赝波函数再加上一个短程的模守恒修正项以产生模守恒的赝波函数 $w_{2l}(r)$；

$$w_{2l}(r)=\gamma_l\left[w_{1l}(r)+\delta_l r^{l+1}f(r/r_{cl})\right] \qquad (30.31)$$

其中δ_l由 $w_{2l}(r)$的归一化条件

$$\int_0^{R_l}drw_{2l}^2=1 \qquad (30.32)$$

确定。R_l是求解方程 (30.27) 时积分所要取的最大的范围，一般取 R_l~2.5 r_{cl}就可以了。

(5) 由 $w_{2l}(r)$得到模守恒的原子赝势 $V_{2l}(r)$为

$$V_{2l}(r)=V_{1l}(r)+\frac{\gamma_l\delta_l r^{l+1}f(r/r_{cl})}{2w_{2l}(r)}\left\{\frac{\lambda^2}{r^2}\left[\frac{r}{r_{cl}}\right]^{2\lambda}-\frac{2\lambda l+\lambda(\lambda+1)}{r^2}\left[\frac{r}{r_{cl}}\right]^{\lambda}+2\varepsilon_l-2V_{1l}(r)\right\} \qquad (30.33)$$

(6) 然后扣除上述赝势中的价电子屏蔽部分，得到离子赝势为

$$V_l^{\text{ion}}(r)=V_{2l}(r)-\frac{4\pi}{r}\int_0^r dr'\rho(r')r'^2-4\pi\int_0^\infty dr'\rho(r')r'^2-\frac{\delta E_{\text{XC}}\left[\rho(r)\right]}{\delta\rho(r)} \qquad (30.34)$$

这里$\rho(r)$定义为

$$\rho(r)=\sum_l n_l\left[w_{2l}(r)/r\right]^2 \qquad (30.35)$$

n_l是价态占据数。如果所有的电子全被处理成芯电子，就没有屏蔽，则

$$V_l^{\text{ion}}(r)=V_{2l}(r) \qquad (30.36)$$

由上述产生从头算赝势过程可以看出，本质上从头算原子赝势是核与芯电子联合产生的有效势，是从原子的薛定谔方程从头计算得到的，这种赝势可以给出价电子或类价电子 (包括部分芯电子，如果需要的话) 的正确的电荷分布，因此适合作自洽计算。它具有较好的传递性，可用在不同的化学环境中。但它的定域性较强，使得动量空间的展开收敛较慢。已提出了一些平滑的方案部分解决这一问题。可以在文献中找到。

要指出的是，从头算赝势的产生不是唯一的。首先，依赖于对 r_c 的选取。一般来说，较小的 r_c 定域性较强，平面波收敛慢，但传递性好，可以用于不同化学环境。

2．Kleinman-Bylander (KB)赝势

在这节中我们要介绍的是一种具有 Norm-Conserving 条件的赝势：Kleinman-Bylander 赝势，可以大大地提升计算效率。首先我们可以从赝势中提出一个局域位势 $V_{local}(\mathbf{r})$。它在 $r < R_c$ 可以是任意的形状，在 $r > R_c$ 则为库伦位势 Z/r（Z 为价电子数）。如此，赝势可分开表为 local 与 non-local 两部分：$V_l^{ps} = V_{locsal}(r) + \delta V_l(r)$，其中，$\delta V_l = V_l^{ps} - V_{local}$。注意按照此定义，在 $r > R_c$ 时 $\delta V_l = 0$。完整的赝势则必须要能够投影出波函数的 l、m 分量，才能让不同角动量的部份感受到各自的赝势。因此我们再加入球谐函数的投影算符。

$$V_l^{ps} = \sum_{l,m} |l,m\rangle V_l^{ps} \langle l,m| = V_{local}(r) + \sum_{l,m} |l,m\rangle \delta V_l \langle l,m| \tag{30.37}$$

上式的局域位势因为与角度无关，所以可以提出来．而且上式的赝势被称作是半局域的赝势 (semilocal) ，因为在径向的部分是局域的而角度的部分是不局域的。具体地说，所谓一个局域的位势就是粒子只要确定空间坐标 (x, y, z) 或是 (r, θ, φ)，其感受到的位势就可以确定。反之，像在此半局域位势的例子，粒子坐标 (r, θ, φ) 即便确定，也只有径向部分 $V(r)$ 知道明确的大小，角度部分则无法直接对应到明确的位势值，而是必须绕一圈由振幅的相位侦测出此粒子是属于何种角动量的波，位势所剩下的角度部分才得以确定（不同角动量会感受到不同的位势大小）。

接下来我要介绍的是 Kleinman-Bylander 型的赝势近似表示法。Kleinman 及 Bylander 把 $\sum_{l,m} |l,m\rangle \delta V_l \langle l,m|$ 直接用另一种近似作取代．

$$\sum_{l,m} |l,m\rangle \delta V_l \langle l,m| \approx \sum_{l,m} \frac{|\psi_{lm}^0 \delta V_l\rangle \langle \psi_{lm}^0 \delta V_l|}{\langle \psi_{lm}^0 | \delta V_l | \psi_{lm}^0 \rangle} \tag{30.38}$$

其中 $\psi_{lm}^0 = |Y_{l,m}\rangle \phi_l^0(r)$ 而 $\phi_l^0(r)$ 是参考量子态，就是赝化后的原子轨域波函数。赝化后的原子轨域波函数。经过 Kleiman-Bylander 形式简化的 potential 仍具有 pseudopotential 的物理意义，我们假设目前的能带量子态极类似于 “参考原子轨域” $\phi_l^0(r)$，则受到 KB form potential 作用的结果就会恰好会得到 $|\delta V \phi_l^0\rangle$。也就是说，当固态或分子波函数与原子轨域波函数相近时，KB from 是一非常好的近似。至于 KB from 最大的缺点是在于它的形式不再保证微分方程式解里“朗氏根 (Wronskian)”的性质，因而允许有 ghost state 的产生（详细的讨论见 Gonze 1990, PRB 41 p.12246）。总之，KB form 由于其高的效率而在平面波赝势方法中被广为使用，我们以下来看这是怎么达成的？

要得到 semilocal pseudopotential 期望值所需的计算代价为迭套在一起的二重积分：

$$\begin{aligned} &\int \psi^*(r,\theta',\varphi') Y_{lm}^*(\theta',\varphi') V(r) Y_{lm}(\theta,\varphi) \psi(r,\theta,\varphi) r^2 dr \sin\theta' \sin\theta d\theta' d\theta d\varphi' d\varphi \\ &= \int V(r) \left[\int \psi^*(r,\theta',\varphi') Y_{lm}^*(\theta',\varphi') \sin\theta' d\theta' d\varphi' \right] Y_{lm}(\theta,\varphi) \psi(r,\theta,\varphi) r^2 dr d\theta d\varphi \end{aligned} \tag{30.39}$$

若使用 Kleiman-Bylander form 则计算代价：

$$\begin{aligned} &\left[\int \psi^*(r',\theta',\varphi') \phi_l^0(r') Y_{lm}^*(\theta',\varphi') \delta V(r') r'^2 dr' \sin\theta' d\theta' d\varphi' \right]^* \\ &\left[\int \psi^*(r,\theta,\varphi) \phi_l^0(r) Y_{lm}^*(\theta,\varphi) \delta V(r) r^2 dr \sin\theta d\theta d\varphi \right] \end{aligned} \tag{30.40}$$

如此一来只要做单重积分就可以了，它所节省的计算量是相当惊人的。

在上节中看到 semi-local 赝势中

$$\sum_{l,m} |l,m\rangle \delta V_l(r) \langle l,m| \tag{30.41}$$

若 $\delta V_l(r)$ 能够换成常数，则可以省下计算代价．Bloechl 提出了一个系统化进行 KB form 展开的方法，使得原本的 KB form 在这种较广义方法下，相当于是其第一阶近似。要了解这是怎么做到的；选取一组完备集 $|\phi_i\rangle$ 来分离一任意的位势 v，我们可以改写 v 为

$$\mathrm{v} = \sum_{i,j} |\mathrm{v}\phi_i\rangle U_{ij} \langle \phi_j \mathrm{v}| \tag{30.42}$$

其中矩阵 U 满足以下特性

$$\sum_k U_{ik} \langle \phi_k | \mathrm{v} | \phi_j \rangle = \delta_{ij} \tag{30.41}$$

也就是说 $U_{ik} = \left[\langle \phi_k | \mathrm{v} | \phi_i \rangle \right]^{-1}$。为什么上面这种新的表示法可以成立呢？为了检验这一点，将新产生出来的赝势来作用在任一个波函数 $|\psi\rangle = \sum_i \alpha_i |\phi_i\rangle$

$$\mathrm{v}|\psi\rangle = \sum_{i,j,k} |\mathrm{v}\phi_i\rangle U_{ij} \langle \phi_j \mathrm{v} || \phi_k \rangle \alpha_k = \sum_i \mathrm{v} |\phi_i\rangle \alpha_i \tag{30.42}$$

所以我们所假设之 v 的公式是合理的。再下来我们更希望 U_{ij} 由矩阵的形式可以进一步变成只是一个数（如此就变得与 KB form）更像了，也就是说我们希望 U_{ij} 是对角化的，这个目标可以透过再选一组新的基底 $|\bar{\phi}\rangle$ 来达成．利用 Gradmm-Schmidt 正交化的过程，并且是在定义 norm 为 $\langle f | \mathrm{v} | g \rangle$ 的情况下。最后可以得到

$$\mathrm{v} = \sum_{\mathrm{i}} |\mathrm{v}\bar{\phi}_i\rangle \frac{1}{c_i} \langle \bar{\phi}_i \mathrm{v}| \tag{30.43}$$

其中 $c_i = \langle \bar{\phi}_i | \mathrm{v} | \bar{\phi}_i \rangle$。如此的赝势比半局域赝势更一般化．只要任意找一组 pseudo wavefunction $|\phi_i\rangle$,各有本征值 ε_i， 并任意选定 v_{local} 就可以定义

$$|\mathrm{v}\phi_i\rangle = \left[\varepsilon_i - \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + \mathrm{v}_{local} \right) \right] |\phi_i\rangle \tag{30.44}$$

而这个更一般化的完全分离式赝势里，可以看到其赝势的第一次项就是 K-B 型的赝势 $\dfrac{|\mathrm{v}\phi_0\rangle\langle \mathrm{v}\phi_0|}{\langle \phi_0 | \mathrm{v} | \phi_0 \rangle}$。

(3) 超软赝势 (Ultrasoft Pseudopotentials)

在这节中要介绍的超软赝势，其特色是让波函数变得更平滑。而这个好处让我可以使用更少的平面波基底。

超软赝势是一个已经不再遵守 Norm-Conserving 条件的赝势，前面提到若要让赝势具有和真实位势同样的散射性质，让赝势的波函数平方和真实波函数平方相等。而超软赝势不再遵守了这个条件，但又不能失去具有真实位势下的散射性质。所以引进了每个投影算符可以使用一个以上的参考能量的技术，就像是前面才介绍过的（ Bloech 所提出的）“广义完全可分离非局域赝势”，可以把用一个以上的参考本征态使用在同一个角动量的技术，如此可以弥补因为不遵守 Norm-Conserving 而造成的散射性质误差。此外，为了维持原有的价电子数，利用重迭算符 overlap operator S 来做到把较局域化的电子云补回去的效果，所以最后会得到广义本征值问题。

超软赝势的产生，第一步是先创造出 K-B 型赝势，详叙如后：

首先从真实位势的薛定愕方程式开始，

$$\left[T + V_{AE} \right] \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \tag{30.45}$$

此处的 $i = \{\varepsilon_i, l, m\}$ 是我们所给定的，而 ε_i 可以是任意值。任意值的 ε_i 当然不可能成为上面薛丁格方程式的本征值，然而以产生 pseudopotential 为目的的情况下，波函数即使不能被归一化（也就不是真正的束缚态）也没有关系。在此当我们写出上式，只是要求在 $r < R_c$ 的范围内该式满足，而不管 R_c 以外的情况，如此，则任意 ε_i 值就都有各自对应的 $\psi_i(r)$ 了。V_{AE} 是真实位势．在得到对应的真实波函数 $\psi_i(r)$ 后，我们便可以针对其波函数 $\psi_i(r)$ 做赝化的动作来得到 pseudo wavefunction $\phi_i(r)$，在 $r > R^l_c$ 的地方，我们保留真实波函数的波形（c 是 cut 代表截止半径，l 是不同角动量），在 $r < R^l_c$ 的地方我们将其改造（我们所做的是本来的真实波函数是有节点的，而我们改造成无节点的波函数），而且在半径 R 内满足 Norm-conserving 性质，$\langle \psi_i | \psi_i \rangle_R = \langle \phi_i | \phi_i \rangle_R$。

选定某个 local potential $\mathrm{V}_{\mathrm{loc}}$ 之后就可以把一组算符 $\{\varepsilon_i - T - V_{loc}\}$ 作用在参考原子态 $\phi_i(r)$ 上而得到一个新的态 $|\chi_i\rangle = \{\varepsilon_i - T - V_{loc}\} |\phi_i\rangle$。

把它当作投影算符一般，则可以定义出一个 non-local potential operator V_{NL} 如下：

$$V_{NL}=\frac{|\chi_i\rangle\langle\chi_i|}{\langle\chi_i|\phi_i\rangle}。$$

其实这就是 K-B 型赝势．我们可以利用刚才创造出来的 Nonlocal pseudopotential ，直接证明$\phi_i(r)$ 是 $T+V_{loc}+V_{NL}$ 的本征态（在 $r=0$ 到 R 的范围内）。以下证明新创造出来的赝势其本征态是$\phi_i(r)$。

证明：$(T+V_{loc}+V_{NL})|\phi_i\rangle=(T+V_{loc})|\phi_i\rangle+V_{NL}|\phi_i\rangle$

$|\chi_i\rangle=\varepsilon_i|\phi_i\rangle-(T+V_{loc})|\phi_i\rangle$，$(T+V_{loc})|\phi_i\rangle=\varepsilon_i|\phi_i\rangle-|\chi_i\rangle$

$(T+V_{loc}+V_{NL})|\phi_i\rangle$

因此$\varepsilon_i|\phi_i\rangle-|\chi_i\rangle+\dfrac{|\chi_i\rangle\langle\chi_i|}{\langle\chi_i|\phi_i\rangle}|\phi_i\rangle$

最后我们得到

$$(T+V_{loc}+V_{NL})|\phi_i\rangle=\varepsilon_i|\phi_i\rangle$$

在第二阶段，我们想要引进每个投影算符可以使用一个以上的参考能量的技术。所以我们让新的参考态在同一个角动量 l ，给予两个以上的参考能量 ε_i（通常是一个到三个），并且要让如此新的参考态满足广义 Norm-Conserving 条件 Q_{ij}＝0 如下：

$$Q_{ij}=\langle\psi_i|\psi_j\rangle_R-\langle\phi_i|\phi_j\rangle_R$$

利用新的参考态，再定义一组新的投影算符

$$|\beta_i\rangle=\sum_j\left(B^{-1}\right)_{ji}|\chi_j\rangle$$

其中 $B_{ij}=\langle\phi_i|\chi_j\rangle$，新的 nonlocal pseudpotential 便可以写成

$$V_{NL}=\sum_{i,j}B_{ij}|\beta_i\rangle\langle\beta_j|$$

而这个新赝势下，一样会得到新的参考态为其本征态。

证明：

$$(T+V_{loc}+V_{NL}-\varepsilon_i)|\phi_i\rangle=(T+V_{loc}-\varepsilon_i)|\phi_i\rangle+V_{NL}|\phi_i\rangle=-|\chi_i\rangle+\sum_{n,k}B_{nk}|\beta_n\rangle\langle\beta_k||\phi_i\rangle$$

$$=-|\chi_i\rangle+\sum_{n,k}B_{nk}|\beta_n\rangle\delta_{ki}=-|\chi_i\rangle+\sum_{n,k}B_{ni}|\beta_n\rangle=-|\chi_i\rangle+\sum_{n,m}B_{ni}\left(B^{-1}\right)_{nm}|\chi_m\rangle$$

$$=-|\chi_i\rangle+\sum_m\delta_{im}|\chi_m\rangle=-|\chi_i\rangle+|\chi_i\rangle=0$$

第三阶段舍弃 Norm-Conserving Q_{ij}＝0 的条件，并且引入重迭算符 overlap operator S

$S=1+\sum_{i,j}Q_{ij}|\beta_i\rangle\langle\beta_j|$，

利用重迭算符，再定义出一个新的 nonlocal pseudopotential

$$V_{NL}=D_{ij}|\beta_i\rangle\langle\beta_j|$$

其中 $D_{ij}=B_{ij}+\varepsilon_jQ_{ij}$.

要注意一点的是 Norm 的条件变成了

$$\langle\phi_i|S|\phi_j\rangle_R=\langle\psi_i|\psi_j\rangle_R$$

而在这个新的赝势下，$\phi_i(r)$要满足的是广义本征值问题

$$(H-\varepsilon_iS)|\phi_i\rangle=0$$

证明：

$$(T+V_{loc}+V_{NL})|\phi_i\rangle-\varepsilon_iS|\phi_i\rangle=\left(T+V_{loc}+\left(\sum_{l,m}D_{lm}|\beta_l\rangle\langle\beta_m|\right)\right)|\phi_i\rangle-\varepsilon_iS|\phi_i\rangle$$

$$= \left(T + V_{loc} + \left(\sum_{l,m} D_{lm} |\beta_l\rangle\langle\beta_m| \right) \right) |\phi_i\rangle - \varepsilon_i S |\phi_i\rangle$$

$$= \varepsilon_i |\phi_i\rangle - |\chi_i\rangle + \left(\sum_{l,m} D_{lm} |\beta_l\rangle\langle\beta_m| \right) |\phi_i\rangle - \varepsilon_i \left(1 + \sum_{w,s} Q_{ws} |\beta_w\rangle\langle\beta_s| \right) |\phi_i\rangle$$

$$= -|\chi_i\rangle + \sum_{l,m} D_{lm} |\beta_l\rangle \delta_{mi} - \varepsilon_i \sum_{w,s} Q_{ws} |\beta_w\rangle \delta_{si} = -|\chi_i\rangle + \sum_{l} D_{li} |\beta_l\rangle - \varepsilon_i \sum_{w} Q_{wi} |\beta_w\rangle$$

$$= -|\chi_i\rangle + \sum_{l} B_{li} |\beta_l\rangle + \sum_{l} \varepsilon_i Q_{li} |\beta_l\rangle - \varepsilon_i \sum_{w} Q_{wi} |\beta_w\rangle$$

$$= -|\chi_i\rangle + \sum_{l} B_{li} |\beta_l\rangle = -|\chi_i\rangle + \sum_{m} \delta_{im} |\chi_m\rangle = -|\chi_i\rangle + |\chi_i\rangle = 0$$

上述的 Q_{ij} 及 D_{ij} 都是 Hermitian 矩阵，因此 H 及 S 矩阵也是具有 Hermitian 性质，因此最后保证我们可以得到本征值是实数。Vanderbilt 所提出的超软赝势，由于舍弃了 Norm-Conserving 的条件，所以让波函数变得更平滑，这可以让我们使用更少的平面波基底展开，也因此计算代价比使用 K-B 型的赝势更划算。

能带计算的自恰迭代过程

以 LDA 近似为例，晶体中相互作用多电子系统等价的单电子薛定谔方程－Kohn-sham 方程为

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\sum_n \frac{e^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}_n|} + \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\int \frac{e^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} n(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' + \upsilon_{\text{ex}}\left(n(\mathbf{r})\right) + \upsilon_{\text{corr}}\left(n(\mathbf{r})\right) \right\} \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \tag{30.46}$$

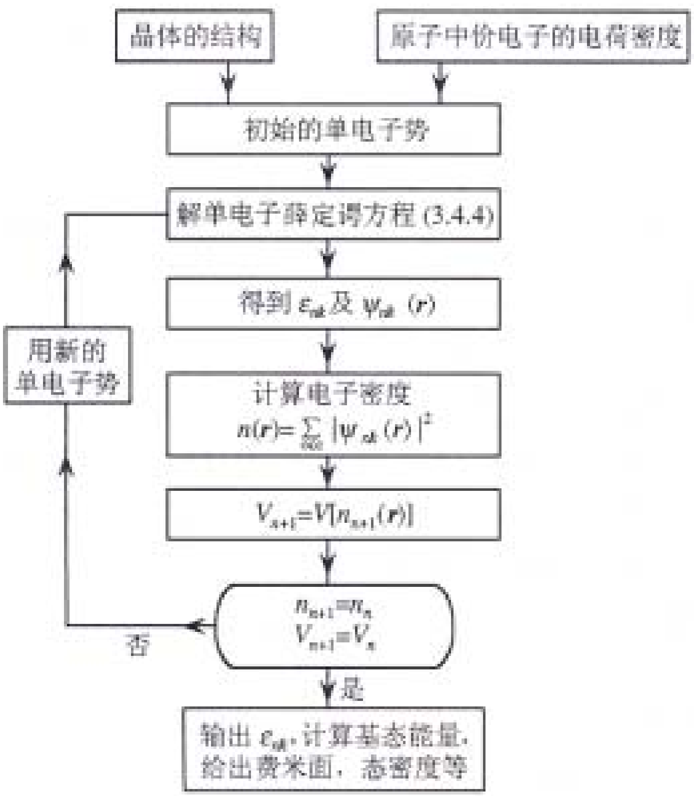


图 30-1 能带计算的自恰迭代过程

对此方程的求解，同样要采用自恰的计算方法，借助于计算机进行，首先根据晶体的结

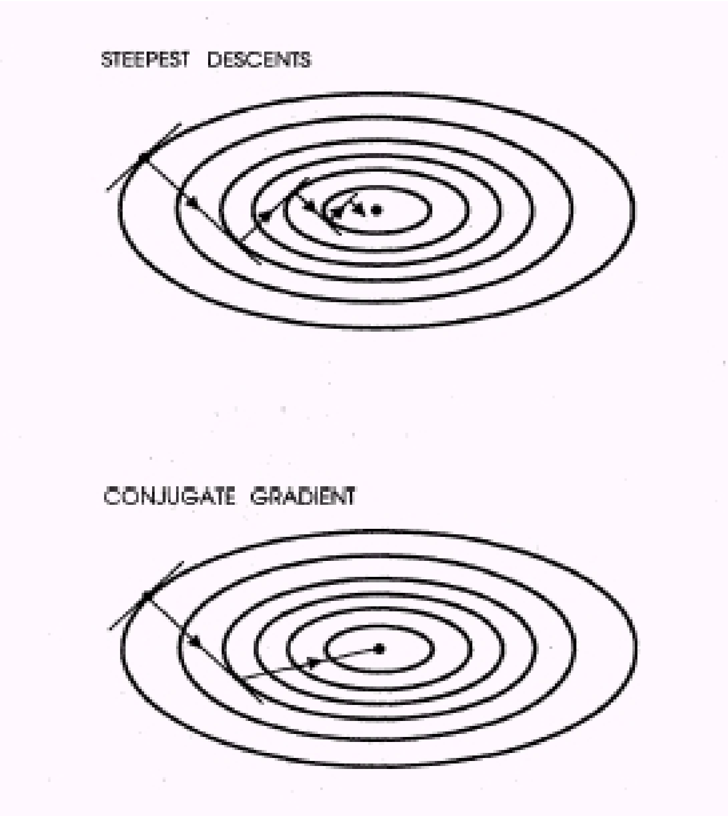
构，以及价电子的电荷分布，确定初始的单电子势，解单电子薛定谔方程，求出ε_{nk}和$\psi_{nk}(\mathbf{r})$，从电子对能带的填充情况，按照

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N} |\psi_i(\mathbf{r})| \tag{30.47}$$

计算出 $n(\mathbf{r})$，从而得到改进的单电子势，再进行计算，直到 n+1 次计算得到的 $n_{n+1}(\mathbf{r})$和单电子势 $V_{n+1}(\mathbf{r})$与第 n 次计算得到的 $n_n(\mathbf{r})$和单电子势 $V_n(\mathbf{r})$在所要求的精度之内相等为止，如图所示。

利用梯度找极小

因为是基态，我们所要求解的这一组 Kohn-Sham 波函数，将使的总能的期望值达到最小。前面谈到要先猜测一组初始的 Kohn-Sham 波函数再开始解自洽场的问题，当然是极无可能一开始便猜中其解，所幸，即使没有猜到，Kohn-Sham 方程的 Hamiltonian 也会让我们得到以波函数为自变量情况下之总能泛函的斜率，这乃是因为 $\delta E[\rho(\mathbf{r})] / \delta\Psi_i^*(\mathbf{r})$ 具有斜率的意义。

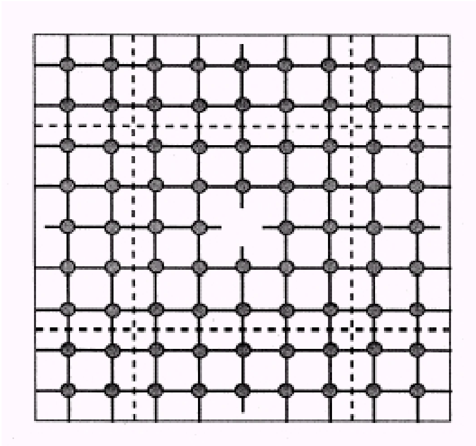


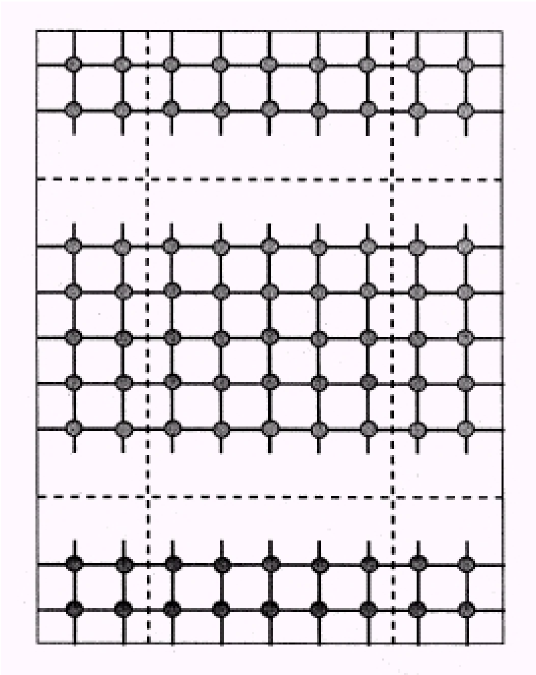
因此，一种很有效的方法是把 $H\Psi_i$ 看成是梯度，指引出在波函数的组态空间中 Ψ_i 要如何改变，才能趋向使总能量最小的波函数。在此没有看到来自约制条件的 $E\Psi_i$，这是因为在数值运算的过程中，我们可以透过不断地进行归一化，明确地赋予波函数满足归一性保证，故 Lagrange 未定乘子不必出现在这个找极小的数值问题中。 得到梯度方向后，沿该方向试作不同步幅的 Ψ_i 修正且比较能量，选定使能量能降到最低的步幅之后，把波函数更新到这个新的值，再找新的梯度，如此周而复始，如下图 Steepest Decent 所示，程序可以一步一步找到能量极小处的 $\{\Psi_i\}$。

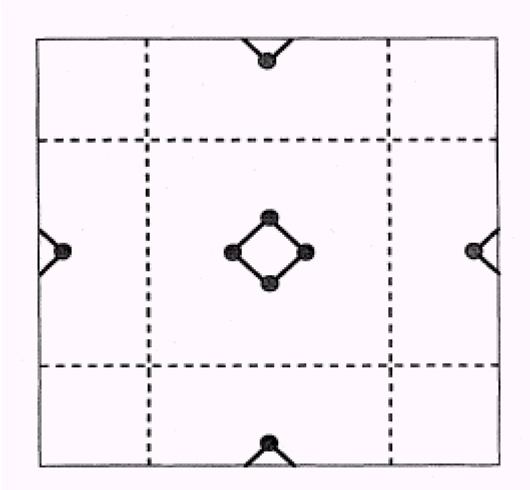
只靠梯度的最速下降法当在遇到狭长的能量地形时，容易造成搜寻方式在山壁两边来回振荡，如上图所示。我们也可以看出两次的梯度方向之间必定形成直角，会费一点虚功，视问题的本质而定（若能量地形为同心圆，则即使梯度方向也能一次命中）。共轭梯度会参考前一步的方向而避免走直角，具体而言，共轭对于一个理想的 N 维抛物面，只要 N 次搜寻便可以命中目标（见上图例，二维抛物面只需要两次）。因此在已经快接近最低点的时候，那里的能量地形会因越接近抛物面而收敛效果越好。

Super-cell

对于晶体或表面等本身便具周期性的系统，自然非常方便，至于对非周期性的系统，则须采够大的 super cell 使之分开（而这个 super-cell 所具的晶胞向量就是上一小节所讲的平移周期 $\boldsymbol{R}$）。如图：







取 super-cell 大小的基本要件是，被仿真的独立对象要能与其它 super-cell 内的周期性影像隔得够开，而不致于相互影响而有非物理的结果即可。如此，我们只须要解 super-cell 波函数 $\psi_k(\mathbf{r}) = u_k(\mathbf{r})\ e^{ik\cdot r}$ 中的 $u_k(\mathbf{r})$ 部分即可。由于 $u_k(\mathbf{r})$ 是周期性函数，可以很方便地以富利叶级数展开。只需要少数的几个基底函数，就能把原函数的特征重现得不错（若是要精确一点，则可以增加展开使用的基底函数数目）。一般而言，平面波基底数目的需求端视仿真对象里们赝势来决定，此乃因不同赝势价电子波函数其平滑的程度不同，故所需之基底数也有异。

Bandlab

Bandlab 是一款基于 LMTO（Linearized Muffin-tin Orbits） Tight banding 计算方法的科学计算软件，其核心计算程序是一个由 Fortran90 编写的名为 LmtART 的免费软件，这个免费的核心计算程序可以在网上下载到，而 bandlab 实际上是一个将 LmtART 的各个部分进行调用和链接的平台程序，这大大简化了使用 LmtART 的难度，因为 LmtART 这个程序的所

有参数都是利用编写配置文件来修改的，既麻烦又容易错，而 bandlab 有视窗化的程序界面和详细的参数设置界面。事实上，如果不想用 bandlab 的图形界面，还可以直接在命令行方式下进行 LmtART 的计算，方法是直接进入安装目录下面的 LmtRUN 目录中，在命令行下利用文本编辑软件编辑以同一个名字命名的.str，.scs ，.hop 等等文件，然后退回到安装目录，用参数启动 LmtART 即可。但是由于编写文件过程较复杂，而且也失去了利用 bandlab 同时计算其他性质的方便性，因此不推荐这样做。

Bandlab 的另外一个相当好的方面就是 bandlab 内置了可视化组件，可以将计算结果作图表示出来，省去了另外用其他软件作图的麻烦和出错可能。同时，如果不是计算，而仅仅是想将自己设计出来的某个想法（如不同的结构，构想的电荷分布等等）通过图像表达出来，或是已经在其他程序上面有了数值计算的结果而想将它们可视化，那么你会发现 bandlab 比专业的科学计算软件还要来的方便。

另外，bandlab 是一个扩展性很好的科学计算程序。它采用了标准的 windows 动态链接库作为控件的构成方式，因此只要是有过软件开发的人员都可以将自己写的计算程序写成视窗化控制的动态链接库文件，应用到 bandlab 中来。其具体使用方法将在后面的介绍中一一详述。

BandLab 提供了两种方法进行紧束缚计算：1、进行能带结构计算并得到紧束缚积分。这可以用 LmtART 程序提供的紧束缚 LMTO 表示进行。这个方法的确定是有太多的跃迁积分被得到，需要手动的去选择重要的跃迁积分。优点是能得到所有跃迁的大小的顺序。2、在最后填写跃迁积分来通过改变输入参数拟和电子结构。这个方法的优点是只有几个跃迁积分改变，缺点是分析进行前必须知道有意义的跃迁。

除了 Tight Binding 以外，还有全势 LMTO 方法（LMTO PLW）和 ASA-LMTO。其中全势 LMTO 方法是计算物理性质如单电子结构最精确的方法，但同时也是最慢的。ASA-LMTO 方法是一个很快的方法，但与全势 LMTO 方法比较精度低。

紧束缚方法

紧束缚方法 (tight-binding，TB) 第一次由 F. Bloch 在 1929 年提出，其中心思想就是用原子轨道的线性组合 (Linear combination of atomic orbitals, LCAO) 来作为一组基函数，由此而求解固体的薛定谔方程。这个方法是基于这样的物理图像，即认为固体中的电子态与其组成的自由原子差别不大。紧束缚方法在绝缘体的能带结构研究中是很成功的。由于原子轨道处于不同的格点上，由它们组成的基函数一般是非正交的。因此必然会遇到多中心积分的计算问题，而且本征方程形式也不简便。

考虑固体中单电子的薛定谔方程：

$$H\psi_{nk}(\boldsymbol{r}) = \left\{-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\boldsymbol{r})\right\}\psi_{nk}(\boldsymbol{r}) = E_{nk}\psi_{nk}(\boldsymbol{r}) \tag{30.48}$$

式中哈密顿量的第一项是电子的动能，第二项是晶体势场；$E_{n\boldsymbol{k}}$ 是第 n 个能带且具有动量 $\boldsymbol{k}$ 的能级；$\psi_{n\boldsymbol{k}}$ 描述固体中电子的波函数。

晶体势场可以表述为原子势场 $V_{at}(\boldsymbol{r})$的线性叠加，即

$$V(\boldsymbol{r}) = \sum_l \sum_\alpha V^{at}\left(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_l - \boldsymbol{t}_\alpha\right) \tag{30.49}$$

这里 $\boldsymbol{R}_l$ 是晶格矢量，$\boldsymbol{t}_\alpha$是第 l 个原胞中第α 个原子的位矢。

TB 方法的中心思想是利用原子轨道的线性组合作为基矢，即波函数$\psi_{n\boldsymbol{k}}$ 可用 LCAO 的基矢$\{\phi_{j\boldsymbol{k}}\}$来展开

$$\psi_{nk}(\boldsymbol{r}) = \sum_j A_{nj}\phi_{jk}(\boldsymbol{r}) \tag{30.50}$$

这里的布洛赫函数$\{\phi_{j\boldsymbol{k}}\}$由原子轨道线性组合：

$$\phi_{j\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{l,\alpha} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\phi_j^{at}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_l-\mathbf{t}_\alpha) \tag{30.51}$$

式中$\phi_j^{at}(\mathbf{r}-\mathbf{R}-\mathbf{t}_\alpha)$第 l 个原胞中第α 个原子的第 j 个轨道，N 是单位体积的晶格数目。

值得注意的是，在同一格点上的原子轨道是相互正交的，但相邻原子间的轨道函数却一般是非正交的，因此$\{\phi_{j\mathbf{k}}\}$一般是非正交的。$\{A_{nj}\}$是线性组合参数，由解本征问题而得到。将方程 (30.5) 带入方程 (30.3) 并和$\phi_{j'\mathbf{k}}(\mathbf{r})$作内积，得到

$$\sum_j A_{nj}\langle\phi_{j'\mathbf{k}}|H|\phi_{j\mathbf{k}}\rangle = E_{n\mathbf{k}}\sum_j A_{nj}\langle\phi_{j'\mathbf{k}}|\phi_{j\mathbf{k}}\rangle \tag{30.52}$$

定义

$$\begin{cases} H_{j'j} = \langle\phi_{j'\mathbf{k}}|H|\phi_{j\mathbf{k}}\rangle \\ S_{j'j} = \langle\phi_{j'\mathbf{k}}|\phi_{j\mathbf{k}}\rangle \end{cases} \tag{30.53}$$

上式则可简化成

$$\sum_j A_{nj}\left(H_{j'j} - E_{n\mathbf{k}}S_{j'j}\right) = 0 \tag{30.54}$$

这里 $H_{j'j}$ 为哈密顿量的矩阵元，$S_{j'j}$ 为原子轨道交叠积分。

为求展开参数$\{A_{nj}\}$的非零解，需要解如下的本征方程：

$$\det\left(H_{j'j} - E_{nk}S_{j'j}\right) = 0 \tag{30.55}$$

上式即为 TB 方法的出发点及原始形式。

在解本征方程时，我们会遇到两个困难：

(1) 多中心积分。在计算矩阵元 $H_{j'j}$ 和 $S_{j'j}$ 时，会遇到多中心积分问题。例如：$H_{j'j}$ 中包含如下的两中心和三中心积分：

$$\left\langle\phi_{j'}^{at}(\mathbf{r}-\mathbf{t}_\alpha)\middle|V^{at}(\mathbf{r}-\mathbf{t}_\beta)\middle|\phi_j^{at}(\mathbf{r}-\mathbf{t}_\beta)\right\rangle \tag{30.56}$$

$$\left\langle\phi_{j'}^{at}(\mathbf{r}-\mathbf{t}_\alpha)\middle|V^{at}(\mathbf{r}-\mathbf{t}_\gamma)\middle|\phi_j^{at}(\mathbf{r}-\mathbf{t}_\beta)\right\rangle \tag{30.57}$$

严格计算这些多中心积分是非常困难和繁琐的，因此人们通常忽略三中心积分而只考虑两中心积分。它们通常的形式为

$$\left\langle\phi_{j'}^{at}(\mathbf{r}-\mathbf{t}_\mu)\middle|V^{at}(\mathbf{r}-\mathbf{t}_\nu)\middle|\phi_j^{at}(\mathbf{r}-\mathbf{t}_\nu)\right\rangle \tag{30.58}$$

(2) 本征方程的形式不简便，除了对角项外，非对角项也包含有 $E_{n\mathbf{k}}$。这是因为基矢函数$\{\phi\}$是非正交的，使的非对角元 $S_{j'j}$ 为非零。

在从头计算中，矩阵元 $H_{j'j}$ 和 $S_{j'j}$ 对给定的哈密顿量 H 和原子轨道要作严格的求解。一般讲，这些矩阵元在实空间中收敛很慢，因此计算量相当大，通常用 Slater-Koster 参数法和键轨道近似。

Muffin-tin 势

为了克服上述的难处，J. C. Slater 提出了 Muffin-tin 势 (蛋糕模子)。他的主要思想是把原胞分为两个区域，以原子为中心的球形区及球外的区域。为简单起见，讨论原胞中只有一个原子的情况。取一个以原子为中心、半径为ρ_v的球。在球内，取球对称势；球外则取常数势。通常选取适当的能量零点，使此常数为零。这样的势场模型称为 Muffin-tin 势，因为它很像蛋糕模子而得名。在一个原胞中势场可以表示为

$$V(\rho) = \begin{cases} V(\rho) & (\rho < \rho_v) \\ 0 & (\rho \ge \rho_v) \end{cases} \tag{30.59}$$

显然，和原胞法中选取的势场相比，它更接近实际情况，而且也避免了原胞法中要满足边界条件的困难。同时，可以看到 Muffin-tin 势可以方便地推广到更加复杂的格子，即原胞中不仅含有一个原子的情况。这时可以按各个原子为中心作各自的原子球，半径可以不等，只要互不相交。球内都有球对称势，球外势场为零。所以，这个模型更灵活、实用性强。即使对于晶体势场不能完全用 Muffin-tin 势描述的情况，如球内的非球对称势不能完全忽略，也可以按微扰的思想进行考虑。

Muffin-tin 势的选取可以有不同的方法，常用的是如下的取法，对一个原子周围的势场

贡献最大的是中心原子的势场，然后还有它的最近邻原子对这部分空间的势场。次近邻和远邻原子的贡献逐渐减弱。外围原子的效应，在很大程度上通过 Muffin-tin 球间区域的平缓势场自动引入 Muffin-tin 球的势函数。

Wien2k 简介

线性缀加平面波方法（The Linearized Augmented Plane Wave (LAPW) method）被证明是基于密度泛函理论来计算固体的电子结构的最精确的方法之一。Wien2k便是基于此方法编写而成的。用于计算晶体性质的全势线性缀加平面波（FLAPW）源代码是在过去的20年中发展起来的。最先的版本叫WIEN，它发表在：P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, and S. B. Trickey, in Comput. Phys. Commun. 59,399 (1990).在接下来的几年中，有许多重要的改进和WIEN源代码的UNIX版本的升级，它们分别是WIEN93，WIEN95,WIEN97。本文介绍的是最新版本WIEN2k，它基于可以变化的基矢。这样就可以有较大的改进，特别是速度，通用性，用户友好界面和其它新的特色。WIEN2k主要用FORTRAN90编写，还包括一些C代码，它需要一个与UNIX兼容的操作系统，因为它必须通过C－shell脚本连接。它可以在如下的平台中执行：Intel Pentium 或AMD PC下的Linux系统，IBM RS6000, HP , SGI , Compac DEC Alpha, 和SUN. 它基本可以在任何现代的UNIX（Linux）操作系统下运行。硬件的要求依据情况而定（一个含10个（或更少）原子的单胞可在任何128M以上内存、Pentium以上PC（linux 系统下）运行），但是一般来说我们推荐使用功能强大的PC或cluster，至少256M内存（最好512M或更多），1GB以上的硬盘空间。对于粗颗粒的多节点并行计算，100M/s的网络就足够了，但是更精细颗粒的并行计算最好使用1000/s的网络。

缀加平面波

基于 Muffin-tin 势的选取，可以建立起一套缀加平面波 (augmented plane wave, APW)。将原胞分为两个区域：球内区域称为区域 I，球外区域称为区域 II。在区域 I 中有球对称势，如图 30-4 所示。

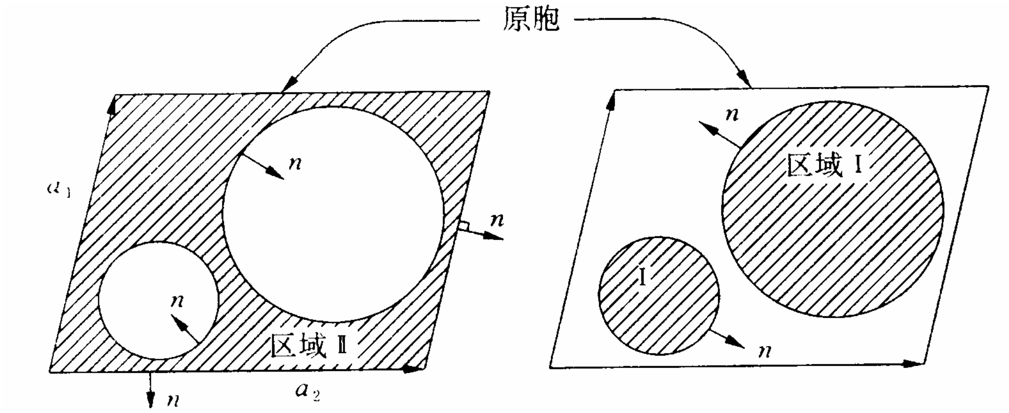


图 30-4 Muffin-tin 球区域 I 及球外区域 II 的外法线方向

Kohn-Sham 方程的解应有如下形式：

$$\varphi_{lm}(\rho) = \mathrm{Y}_{lm}(\hat{\rho}) R_l(E,\rho) \tag{30.60}$$

式中 $\hat{\rho}$ 是以原子为中心的矢径ρ的角度部分；$\mathrm{Y}_{lm}(\hat{\rho})$ 为球谐函数；$R_l(E,\rho)$ 是径向波函数，它满足如下径向 Kohn-Sham 方程：

$$-\frac{1}{\rho^2}\frac{d}{d\rho}\left(\rho^2\frac{dR_l}{d\rho}\right)+\left[\frac{l(l+1)}{\rho^2}+V_\nu(\rho)\right]R_l(E',\rho)=E'R_l(E',\rho) \tag{30.61}$$

式中 $V_\nu(\rho)$是第 ν 个球内的球对称势，l 为角量子数。在第 ν 个球内，APW 函数可以定义为各个分波函数φ_{lm} 的线性组合：

$$\phi_\nu(\rho)=\sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{l} a_{lm}\mathrm{Y}_{lm}(\hat{\rho})R_l(E',\rho) \tag{30.62}$$

在球外，势场为零，解应有平面波的形式。设第 v 个球球心的位矢为 $\boldsymbol{r}_v$，则 $\boldsymbol{r}=\boldsymbol{r}_v+\boldsymbol{\rho}$，所以在第 v 个球外，

$$e^{i\mathbf{k}\cdot\boldsymbol{r}}=e^{i\mathbf{k}\cdot\boldsymbol{r}_v}e^{i\mathbf{k}\cdot\boldsymbol{\rho}} \tag{30.63}$$

而后一个因子可以按球谐函数展开：

$$e^{i\mathbf{k}\cdot\boldsymbol{\rho}}=4\pi\sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{l}(\mathrm{i})^l\,\mathrm{j}_l(k\rho)\,\mathrm{Y}_{lm}^*(\hat{k})\,\mathrm{Y}_{lm}(\hat{\rho}) \tag{30.64}$$

其中 $\hat{k},\hat{\rho}$ 分别表示 **k, r** 的角度部分。$\mathrm{j}_l(k\rho)$ 为 l 级球贝塞耳函数。在球表面上，$\rho=\rho_v$，根据波函数连续的条件，可以得到关于系数 a_{lm} 的方程：

$$a_{lm}=4\pi e^{i\mathbf{k}\cdot\boldsymbol{r}_v}(\mathrm{i})^l\,\mathrm{Y}_{lm}^*(\hat{k})\,\mathrm{j}_l(k\rho_v)\big/R_l(E',\rho_v) \tag{30.65}$$

于是，APW 基函数可以写为

$$\phi(\mathbf{k},\boldsymbol{r})=\begin{cases}4\pi e^{i\mathbf{k}\cdot\boldsymbol{r}_v}\displaystyle\sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{l}(\mathrm{i})^l\,\mathrm{j}_l(k\rho_v)\,\mathrm{Y}_{lm}^*(\hat{k})\,\mathrm{Y}_{lm}(\hat{\rho})R_l(E',\rho)\big/R_l(E',\rho_v) & (\rho<\rho_v)\\ e^{i\mathbf{k}\cdot\boldsymbol{r}} & (\rho\geq\rho_v)\end{cases} \tag{30.66}$$

其中 $\boldsymbol{r}=\boldsymbol{r}_v+\boldsymbol{\rho}$。

可以看出，在原胞法中在 Wigner-seitz 原胞边界上存在的难处，用了 APW 基以后就避免了，各个原子附近的球对称势场所决定的波函数是借助于球间平面波形式的解来相互连接的。这里并没有要求波函数导数在球面上连续，不过这一不连续性只是在单个基函数中存在，由这些基函数线性组合构成的晶体波函数仍可以是一个连续并有连续导数的函数。APW 函数是基于 Muffin-tin 势建立起来的一套函数，它将作为 APW 方法的基函数使用。但 Muffin-tin 势并不是只能对应 APW 函数，如何连接球间区域，除了平面波以外，还可以采用其它形式。APW 函数表示式 (30.66) 是无穷项求和，但在实际应用中，常常选取 10 或 12 就已经足够了。

ALPW 基函数

在 Muffin-tin 球内，现在给 APW 基函数增加一项对能量求导数的项。为此，先将式 (30.61) 写为

$$H_lR_l(E,\rho)=ER_l(E,\rho) \tag{30.67}$$

其中

$$H_l=-\frac{1}{\rho^2}\frac{d}{d\rho}\left(\rho^2\frac{d}{d\rho}\right)+\frac{l(l+1)}{\rho^2}+V(\rho) \tag{30.68}$$

为简单起见，以原胞中只含一个原子的情况为例来进行推导。令径向解在球内归一化：

$$\int_0^{\rho_v}d\rho\rho^2R_l^2=1 \tag{30.69}$$

其中ρ_v为第 v 个 Muffin-tin 球选取的半径。将式 (30.67) 对 E 求导数，并令 $\dot{R}_l=\frac{dR_l}{dE}$，则

$$H_l\dot{R}_l-E\dot{R}_l=R_l \tag{30.70}$$

若将归一化条件式 (30.69) 对能量求导数，立即得到 R_l 与 $\dot{R}_l$ 有正交性的结论。R_l 为齐次方程(30.67)的解；式(30.70)则是 R_l 的非齐次方程。用 R_l 乘式 (30.51)减去用 $\dot{R}_l$ 乘式(30.67)，得到

$$-\frac{R_l}{\rho^2}\frac{d}{d\rho}\left(\rho^2\dot{R}_l\right)+\frac{\dot{R}_l}{\rho^2}\frac{d}{d\rho}\left(\rho^2R_l\right)=R_l^2 \tag{30.71}$$

将上式乘以ρ^2，并记 $R_l'=\frac{\partial R_l}{\partial\rho}$，上式可以改写为

$$\dot{R}_l\frac{d}{d\rho}\left(\rho^2R_l'\right)-R_l\frac{d}{d\rho}\left(\rho^2\dot{R}_l'\right)=\rho^2R_l^2 \tag{30.72}$$

对 Muffin-tin 球积分，利用式 (30.50)，则等式右端等于 1，左端利用分部积分化简，最后容易得到

$$\rho_v^2\left[R_l'(\rho_v)\dot{R}_l(\rho_v)-R_l(\rho_v)\dot{R}_l'(\rho_v)\right]=1 \tag{30.73}$$

从上式可以求得 $\dot{R}_l$ ，它是式 (30.70) 的解，且与 R_l 正交，它的归一化条件可以写为

$$\int d\rho\rho^2\dot{R}_l^2\equiv N_l \tag{30.74}$$

其中 N_l 为归一化常数。于是 H_l 的本征函数可以写为

$$R_l(E+\delta)=R_l(E)+\delta\dot{R}_l(E)+\cdots \tag{30.75}$$

根据这一展式，将 APW 基函数式 (30.66) 中球内部分增加一项对能量求导数的项，写为

$$\phi_L(\boldsymbol{k},\boldsymbol{\rho})=\begin{cases}\sum_{lm}\left[a_{lm}R_l(E)+b_{lm}\dot{R}_l(E)\right]\mathrm{Y}_{lm}(\hat{\rho}) & (\rho<\rho_\mathrm{v})\\ \Omega_\mathrm{c}^{-1/2}e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{\rho}} & (\rho\geq\rho_\mathrm{v})\end{cases} \tag{30.76}$$

称为线性化的缀加平面波 (LAPW) 基函数。WEIN2k 能带计算软件正是基于 LAPW 基函数。它和 APW 基函数不同的是：球内的函数 R_l，$\dot{R}_l$ 不再是能量本征值的函数，而是某个确定值 E，有待选定。不同的分波 l 可以选不同的数值，通常选为 l 能带中央附近的数值。式中Ω_c 为原胞体积。增加函数一项后，就增加了待定系数 b_{lm}。a_{lm} 和 b_{lm} 可以由各个分波基函数在球面上连续及其导数也连续的条件确定，于是得到

$$a_{lm}=4\pi\Omega_\mathrm{c}^{-1/2}\rho_v^2(\mathrm{i})^l\left[\mathrm{j}_l'(k\rho_v)\dot{R}_l(E_l,\rho_v)-\mathrm{j}_l(k\rho_v)\dot{R}_l'(E_l,\rho_v)\right]\mathrm{Y}_{lm}^*(\hat{k}) \tag{30.77a}$$

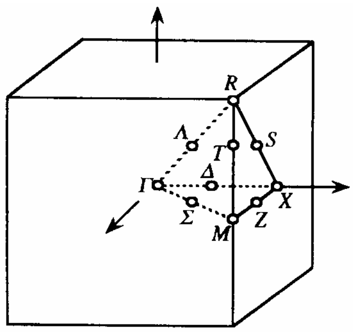
$$b_{lm}=4\pi\Omega_\mathrm{c}^{-1/2}\rho_v^2(\mathrm{i})^l\left[\mathrm{j}_l(k\rho_v)R_l(E_l,\rho_v)-\mathrm{j}_l'(k\rho_v)R_l'(E_l,\rho_v)\right]\mathrm{Y}_{lm}^*(\hat{k}) \tag{30.77b}$$

这样很自然地满足了基函数在球边界上的连续、可导条件，而且与式 (30.66) 相比，式 (30.77) 中不再有可使分母为零的因子，从而也消除了久期方程可能出现的奇性。

立方晶体高对称点坐标

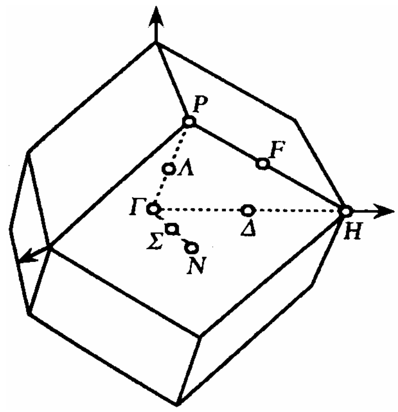
以倒格子空间单胞轴矢为单位，写出简单立方、体心立方和面心立方第一布里渊区图上高对称点的倒格子空间坐标。

解：简单立方第一布里渊区



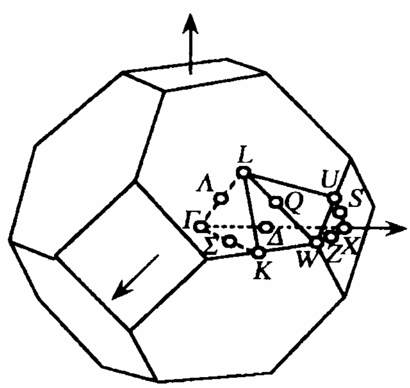
其中高对称点Γ、X、R、M的坐标分别为：(0,0,0)、(0, 1/2, 0)、(1/2, 1/2, 1/2)、(1/2, 1/2, 0)。Δ、Λ、Σ、Z、S、T 分别是线段ΓX、ΓR、ΓM、XM、RX和 RM 上的点。其坐标为
$\Delta(0,y,0)$($0<y<1/2$)；$\Lambda(k, k, k)$($0<k<1/2$)；$\Sigma(k, k, 0)$($0<k<1/2$)；
$Z(k, 1/2, 0)$($0<k<1/2$)；$S(k, 1/2, k)$($0<k<1/2$)；$T(1/2, 1/2, k)$($0<k<1/2$)

体心立方第一布里渊区



其中高对称点Γ、H、P、N 的坐标分别为：(0,0,0)、(0, 1/2, 0)、(1/4, 1/4, 1/4)、(1/4, 1/4，0)。Δ、Λ、Σ、F 分别是线段ΓH、ΓP、ΓN和 HP 上的点。其坐标为
$\Delta(0,y,0)$($0<y<1/2$)；$\Lambda(k, k, k)$($0<k<1/4$)；$\Sigma(k, k, 0)$($0<k<1/4$)；
$F(k, \lambda, k)$($0<k<1/4$；$1/4<\lambda<1/2$)

面心立方第一布里渊区



其中高对称点Γ、X、W、L、K 的坐标分别为：(0,0,0)、(0, 1/2, 0)、(1/2, 1/4, 0)、(1/4, 1/4, 1/4)、(3/8, 3/8, 0)。Δ、Λ、Σ分别是线段ΓX、ΓL、ΓK 上的点。其坐标为
$\Delta(0,y,0)$($0<y<1/2$)；$\Lambda(k, k, k)$($0<k<1/4$)；$\Sigma(k, k, 0)$($0<k<1/4$)；